

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ**Метод определения железа и меди**

Rare-earth metals and their oxides.
Method of determination of iron and copper

ГОСТ
23862.24—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 экстракционно-фотометрический метод определения железа и меди (от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ % каждого) в редкоземельных металлах и их оксидах.

Метод основан на экстракционном концентрировании и разделении примесей железа и меди с последующим фотометрическим определением железа в виде роданида, меди — в виде диэтилди-тиокарбамината.

Содержание железа и меди находят по градуировочному графику.

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.

Плитка электрическая.

Аппарат кварцевый для перегонки.

Цилиндры мерные вместимостью 5, 10 и 25 мл.

Колбы мерные вместимостью 100, 500 и 1000 мл.

Воронки делительные вместимостью 50 и 75 мл.

Колбы конические вместимостью 50 мл.

Пипетки на 1, 2, 5, 10 мл.

Стаканы стеклянные химические вместимостью 75 мл.

Стекла часовые диаметром 30 мм.

Чашки кварцевые вместимостью 40 мл.

Амиловый эфир уксусной кислоты (амилацетат), ч.

Хлороформ серии 490671, медицинский.

Ацетон по ГОСТ 2603—71, ос. ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ос. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, ос. ч. 21—4, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 4:1.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, плотностью 1,4 г/см³, перегнанная в кварцевом аппарате.

Железо металлическое.

Медь электролитическая.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759—75, ч. д. а.

Перекись водорода по ГОСТ 10929—76, ос. ч., 30%-ный раствор.

Аммоний роданистый, х. ч. без железа или х. ч. дополнительно очищенный, 60%-ный раствор: 200 г роданистого аммония растворяют в 100 мл воды, добавляют 50 мг хлористого алюминия, несколько капель аммиака (до выпадения гидратов), перемешивают и дают осадку отстояться в течение 2—3 ч. Раствор отфильтровывают через фильтр с синей лентой, отбрасывая первую порцию фильтрата, после чего упаривают до такого состояния, чтобы капля, нанесенная на часовое стекло, застыла. Затем раствор охлаждают, фильтруют и сушат кристаллы при температуре 30—40°C.

Свинца диэтилдитиокарбаминат, ч., 0,12%-ный раствор в хлороформе.

Вода бидистиллят или деионизованная.

Стандартный раствор железа (запасной), содержащий 0,1 мг/мл железа: навеску железа массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, добавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты и 1 мл азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и разбавляют водой до метки.

Раствор железа, содержащий 0,01 мг/мл железа, готовят разбавлением стандартного раствора железа водой в 10 раз.

Стандартный раствор меди (запасной), содержащий 0,1 мг/мл меди: навеску меди массой 0,05 г помещают в стакан вместимостью 50 мл и добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты. После полного растворения меди раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки.

Раствор меди, содержащий 0,01 мг/мл меди, готовят разбавлением исходного стандартного (запасного) раствора меди водой в 10 раз.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Растворение пробы

Навеску анализируемой пробы массой 0,05—2 г (в зависимости от предполагаемого содержания железа и меди) помещают в коническую колбу, приливают 0,1 мл перекиси водорода, 10 мл соляной кислоты (4:1), накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании.

Навеску двуокиси церия массой 0,1—2 г (в зависимости от содержания железа и меди) помещают в кварцевую чашку, смачивают 0,5 мл воды, приливают 5 мл концентрированной азотной кислоты, 7 мл перекиси водорода, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до сиропообразного состояния; приливают три раза по 10 мл соляной кислоты (4:1), и упаривают до сиропообразного состояния.

Затем к полученным растворам приливают по 2—3 капли аммиака и кипятят растворы для разрушения перекиси водорода. Растворы охлаждают до комнатной температуры и добавляют по 10 мл концентрированной соляной кислоты.

3.2. Определение железа

Раствор пробы переносят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают 10 мл амилацетата и встряхивают воронку в течение 0,5 мин. После расслаивания (нижний) водный слой переносят в чистый стакан и оставляют для определения меди (раствор 1).

Органический слой (экстракт железа) дважды промывают соляной кислотой, разбавленной 4:1, порциями по 5 мл; промывные растворы отбрасывают. Затем к экстракту железа добавляют 9 мл воды и реэкстрагируют железо, встряхивая растворы в делительной воронке в течение 0,5 мин. Водный слой (нижний) переносят в кювету для фотометрирования ($l=50$ мм), добавляют 12 мл ацетона, 1,5 мл раствора роданистого аммония и перемешивают стеклянной палочкой. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре ($\lambda_{\max}=490$ нм). В качестве раствора сравнения применяют воду. Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа и вводят на него поправку. Содержание железа в пробе определяют по градуировочному графику.

3.3. Определение меди

Раствор 1 разбавляют равным объемом воды, переносят в делительную воронку вместимостью 75 мл, добавляют 13 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и встряхивают воронку в течение 1 мин. После расслаивания органический слой (нижний) переносят в сухую кювету для фотометрирования ($l=30$ мм) и измеряют оптическую плотность раствора по сравнению с хлороформом на фотоэлектроколориметре ($\lambda_{\max}\approx 440$ нм). Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии ана-

лиза и вводят поправку. Содержание меди в пробе определяют по градуировочному графику.

3.4. Построение градуировочного графика

В делительные воронки вместимостью 50 мл вводят по 20 мл соляной кислоты (4:1) и по 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0 мл растворов железа и меди, что соответствует 1, 2, 5, 7, 10 мкг каждого из элементов. Далее анализ проводят по пп. 3.2 и 3.3. Строят градуировочные графики зависимости оптической плотности от концентрации железа и меди.

Отдельные точки градуировочного графика проверяют одновременно с проведением анализа проб не реже одного раза в месяц.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю железа или меди (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса железа или меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

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

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

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

нение № 2 ГОСТ 23862.24—79 Редкоземельные металлы и их окиси. Метод определения железа и меди

рждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета Р по управлению качеством продукции и стандартам от 17.05.90 № 1204

Дата введения 01.01.91

Зводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает экстракционно-фотометрический метод определения железа и меди (при массовой доле от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях; экстракционно-фотометрический метод определения меди (при массовой доле от 10^{-6} до $5 \cdot 10^{-3}$ %) в лантане и его окиси; фотометрический метод определения меди (при массовой доле от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ %) в лантане, иттрии и их окисях; фотометрический метод определения железа (при массовой доле от 10^{-4} до $1 \cdot 10^{-2}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его окиси)».

Раздел 2. Заменить ссылку: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84.

Стандарт дополнить разделом — 4а:

4а. Экстракционно-фотометрический метод определения меди в лантане и его окиси

Метод основан на экстракционном концентрировании меди в виде диэтилдитиокарбамината с последующим его спектрофотометрическим определением.

4а.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр фирмы «Пай Юникум»

модель SP 8 — 100 или аналогичный прибор.

Аппарат кварцевый для перегонки.

Плита электрическая.

Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 см³.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500 и 1000 см³.

Воронки делительные вместимостью 50 и 75 см³.

Колбы конические вместимостью 50 см³.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см³.

Стаканы стеклянные химические вместимостью 75 см³.

Стеклянные часовые диаметром 30 мм.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, ос.ч.20—4, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 4:1 и 1:1.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, плотностью 1,4 г/см³, регнанная в кварцевом аппарате.

Хлороформ медицинский.

Свинца диэтилдитиокарбаминат, ч., раствор с концентрацией 1,2 г/дм³ в этаноле.

Порошок медный электролитический по ГОСТ 4960—75.

Раствор меди (запасной), содержащий 0,1 мг/см³ меди: навеску медного порошка массой 0,05 г помещают в стакан вместимостью 50 см³ и приливают 5 см³ концентрированной азотной кислоты. После полного растворения меди раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят водой до метки.

Раствор меди рабочий, содержащий 0,001 мг/см³ меди, готовят разбавлением рабочего (запасного) раствора меди водой в 100 раз. Раствор готовят в день употребления.

4а.2. Проведение анализа

4а.2.1. Навеску лантана или его окиси 0,5—3 г (в зависимости от предполагаемого содержания меди) помещают в коническую колбу, приливают 15 см³ азотной кислоты (4:1), накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании.

Раствор охлаждают до комнатной температуры и добавляют 20 см³ соляной кислоты (1:1).

Раствор переносят в делительную воронку, добавляют 13 см³ диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и встряхивают воронку в течение 1 мин. После расслоения органический слой (нижний) переносят в сухую кювету для фотометрирования ($l=40$ мм) и измеряют оптическую плотность раствора по сравнению с хлороформом на спектрофотометре ($\lambda_{\text{max}}=435$). Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа и вводят поправку. Массовую долю меди в пробе определяют по градуировочному графику.

4а.2.2. Для построения градуировочного графика в делительные воронки вместимостью 50 см³ вводят по 20 см³ соляной кислоты (4:1) и 0,15; 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 см³ рабочего раствора меди, что соответствует 0,15, 0,3, 0,5, 0,7 и 1 мкг меди. Добавляют по 13 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в хлороформе и встряхивают воронки в течение 1 мин. После расслоения органический слой (нижний) из первой воронки переносят в сухую кювету для фотометрирования ($l=40$ мм) и измеряют оптическую плотность раствора по сравнению с хлороформом на спектрофотометре ($\lambda_{\text{max}} \approx 435$ нм). Затем так же измеряют оптическую плотность органического слоя из второй и всех последующих воронок и строят градуировочный график зависимости оптической плотности от массы меди.

Отдельные точки градуировочного графика проверяют одновременно с проведением анализа проб не реже одного раза в месяц.

4а.3. Обработка результатов

Массовую долю меди ($X_{\text{Сн}}$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{\text{Сн}} = \frac{m_1}{m_2} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса меди, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_2 — навеска анализируемой пробы, г.

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

Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 1а.

Таблица 1а

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

Раздел 5. Заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Стандарт дополнить разделом — 5а:

«5а. Фотометрический метод определения железа в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси)

Метод основан на образовании окрашенного комплекса железа и с о-фенантролином и измерении его оптической плотности.

5а.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр фирмы Пай Юникум модели SP8—100 или аналогичный прибор.

Весы аналитические.

Ареометр со шкалой 1,25—1,30 г/см³.

Аппарат кварцевый для перегонки.

Плита электрическая.

Колбы мерные вместимостью 50 и 1000 см³.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5, 10 см³.

Стаканы стеклянные химические вместимостью 100, 150 и 1000 см³.

Бумага индикаторная «Конго».

о-фенантролин, ч., раствор с концентрацией 2 г/дм³.

Вода бидистиллированная.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, ос.ч. 20—4, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1:1.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—87, перегонанный.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, ч.д.а. (перекристаллизованный), раствор с концентрацией 100 г/дм³ (приготовление раствора по ГОСТ 23862.24—79, разд. 5).

Натрий уксуснокислый трехводный по ГОСТ 199—78, х.ч., раствор с концентрацией 100 г/дм³ готовят по ГОСТ 23862.24—79, разд. 5.

Порошок железный по ГОСТ 9849—74 (приготовление стандартных растворов железа — по ГОСТ 23862.24—79, разд. 5).

5а.2. Проведение анализа

5а.2.1. Навеску пробы массой 0,5—5 г в зависимости от массовой доли железа помещают в стакан вместимостью 150 см³, приливают 10—20 см³ соляной кислоты (1:1) и нагревают до растворения пробы. Раствор упаривают до влажных солей.

Соли растворяют в 10—15 см³ воды и раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³.

Приливают 2 см³ раствора гидроксиламина и через 10 мин раствор уксуснокислого натрия до перехода цвета индикаторной бумаги от синей до розовой. Затем приливают 2 см³ раствора натрия уксуснокислого, 5 см³ раствора о-фенантролина, доливают до метки водой, тщательно перемешивают и через 45 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 510 нм в кювете с длиной оптического пути 40 мм. Измерение оптической плотности раствора проводят по сравнению с окрашенным раствором, полученным при растворении навески. Одновременно через все стадии анализа проводят два параллельных контрольных опыта на чистоту реактивов. В качестве раствора сравнения в этом случае применяют дистиллированную воду.

5а.2.2. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают по 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 см³ раствора железа, содержащего 0,01 мг/см³ железа, 10—15 см³ дистиллированной воды. Приливают 2 см³ раствора гидроксиламина и через 10 мин раствор уксуснокислого натрия до перехода цвета индикаторной бумаги от синей до розовой. Затем приливают 2 см³ раствора натрия уксуснокислого, 5 см³ раствора о-фенантролина, доливают до метки водой, тщательно перемешивают и через 45 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 510 нм в кювете с длиной оптического пути 40 мм.

В качестве раствора сравнения в этом случае применяют дистиллированную воду. По полученным значениям оптических плотностей строят градуировочный график.

5а.3. Обработка результатов

5а.3.1. Массовую долю железа (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса железа в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг;

m_0 — масса железа в растворе контрольного опыта, мг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

(Продолжение изменения к ГОСТ 23862.24—79)

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

5а.3.2. Расхождение результатов двух параллельных определений или результатов анализов не должно превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2а.

Т а б л и ц а 2а

Массовая доля железа, %	Допускаемые расхождения, %
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,6 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$0,3 \cdot 10^{-2}$

Раздел 6. Заменить ссылки: ГОСТ 11125—78 на ГОСТ 11125—84, ГОСТ 9849—74 на ГОСТ 9849—86.

Пункты 7.1, 7.2. Заменить слова и ссылку: «0,5 %-ный раствор» на «раствор с массовой долей 0,5 %»; ГОСТ 9849—74 на ГОСТ 9849—86.

(ИУС № 8 1990 г.)