

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Метод определения тория

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

ГОСТ
23862.31-79

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 тория (от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях.

Метод основан на экстракционном концентрировании примеси тория 0,1 н. раствором триизоамилфосфиноксида в четыреххлористом углероде и последующем фотометрическом определении тория по реакции с арсеназо III. Содержание тория 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-60 или спектрофотометр или аналогичный прибор.

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 100 мл.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 мл.

Стекла часовые.

Воронки делительные вместимостью 50 мл.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, х. ч. или ч. д. а., разбавленная 1 : 1.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Триизоамилфосфиноксид.

Экстрагент — 0,1 н. (1:39) раствор триизоамилфосфиноксида в четыреххлористом углероде.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,3 н. раствор.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, разбавленная 1:1, прокипяченный раствор, 0,1 н. раствор.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76, 10%-ный раствор.

Арсеназо III, 0,1%-ный раствор.

Торий азотнокислый.

Раствор тория (запасной): навеску азотнокислого тория массой 0,0238 г растворяют в 0,1 н азотной кислоте, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят водой до метки.

Раствор тория (рабочий), содержащий 1 мкг/мл тория, готовят разбавлением запасного раствора тория 0,1 н. азотной кислотой в 100 раз, готовят в день употребления.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы (кроме двуокиси церия) массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, приливают 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют несколько капель перекиси водорода и растворяют при нагревании. Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переводят в делительную воронку вместимостью ~50 мл, приливают 10 мл экстрагента и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания водную фазу отбрасывают, а органическую переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 мл и промывают энергичным встряхиванием с 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1 в течение 2 мин. Реэкстракцию тория проводят встряхиванием органического слоя с 10 мл 0,3 н. серной кислоты в течение 2 мин. Реэкстракт переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливают 2 мл раствора щавелевой кислоты, 7 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, 1 мл раствора арсеназо-III, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Навеску анализируемой пробы двуокиси церия массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают несколькими каплями воды, приливают 10 мл концентрированной азотной кислоты, 20 мл перекиси водорода, перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 10 мл соляной кислоты, прили-

вают 6—8 капель перекиси водорода и переводят раствор в делительную воронку вместимостью 50 мл. Далее приливают 10 мл экстрагента и энергично встряхивают воронку в течение 2 мин. После расслаивания смеси водную фазу отбрасывают, а органическую переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 мл и промывают энергичным встряхиванием с 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1:1 в течение 2 мин. Реэкстракцию тория проводят встряхиванием органического слоя с 10 мл 0,3 н. серной кислоты в течение 2 мин. Реэкстракт переводят в мерную колбу вместимостью 25 мл, приливают 2 мл раствора щавелевой кислоты, 7 мл азотной кислоты, разбавленной 1:1, 1 мл раствора арсеназо-III, доводят объем до метки водой и тщательно перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda_{\max} \approx 665$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий те же количества щавелевой и азотной кислот и арсеназо-III.

Количество тория определяют по градуировочному графику.

3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 мл вводят 0,20; 0,50; 0,80; 1,2; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0 мл рабочего раствора тория (содержащего 1 мкг/мл тория), приливают 7 мл азотной кислоты (1:1), 2 мл раствора щавелевой кислоты, 1 мл раствора арсеназо-III, доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda_{\max} \approx 665$ нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий те же количества щавелевой и азотной кислот и арсеназо-III.

По полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график, нанося на оси ординат значение оптической плотности раствора, а на оси абсцисс — массу тория.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю тория (X) в процентах вычисляют по формуле

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

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

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

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

Массовая доля тория, %	Допускаемые расхождения, %
$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$
$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$

Наименование стандарта. Заменить слова: «Метод определения тория» на «Методы определения тория и празеодима», Method of determination of thorium» на «Methods of determination of thorium and praseodymium».

По всему тексту стандарта заменить обозначение концентрации: М на моль/дм³.

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «(метод I) и спектрофотометрический метод определения празеодима (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ %) в неодиме и его окиси (метод II)»;

второй абзац после слова «Метод» дополнить обозначением М: — I;

дополнить абзацем: «Метод II основан на измерении оптической плотности полосы поглощения празеодима».

После пункта 1.1 дополнить наименованием: «Метод I».

Стандарт дополнить разделом — 5:

«МЕТОД II

5. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр РИ-8800 (Англия) или аналогичный прибор

Плитка электрическая

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

Колбы мерные вместимостью 10, 50, 100 см³.

Цилиндры мерные с притертой пробкой вместимостью 10 см³.

Стекла часовые.

Пипетки с делениями вместимостью 1, 2, 5, 10 см³.

Стаканы стеклянные вместимостью 25, 50 и 100 см³.

Фильтры беззольные «синяя лента».

Празеодима окись чистоты $\geq 99,99$ %.

Кислота хлорная, концентрированная и раствор концентрации 0,01 моль/дм³.

Раствор празеодима запасной, содержащий 10 мг/см³ (в расчете на окись празеодима):

500 мг окиси празеодима (предварительно прокаленной при 800 °С) помещают в стакан вместимостью 50 см³, смачивают водой и растворяют в 5 см³ концентрированной хлорной кислоты при умеренном нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят водой до метки.

Раствор празеодима рабочий готовят разбавлением в 10 раз запасного раствора празеодима раствором хлорной кислоты концентрации 0,01 моль/дм³.

5.1. Проведение анализа

Навеску окиси неодима массой 3 г помещают в стакан вместимостью 50 см³, добавляют пипеткой 2 см³ воды, 6,5 см³ концентрированной хлорной кислоты, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют сначала при комнатной температуре, перемешивая стеклянной палочкой, а затем при нагревании до 50—60 °С.

Раствор переводят в мерную колбу (цилиндр) вместимостью 10 см³ и доводят водой до 10 см³.

Раствор фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» в сухой стакан. Фильтрат переводят в кювету с длиной оптического пути 40 мм и проводят регистрацию спектра при фиксированных длинах волн: 448, 443, 438 нм; щель 0,2 мм; время усреднения сигнала 5 с; количество циклов 10.

5.2. Вычисление коэффициента наклона градуировочной прямой К

В мерные колбы (цилиндры) вместимостью 10 см³ вводят 0,1; 0,5; 2 и 10 см³ рабочего раствора, содержащего 1 мг/см³ окиси празеодима, т. е. 0,1 мг; 0,5 мг; 2 и 10 мг окиси празеодима, доводят до 10 см³ раствором хлорной кислоты концентрации 0,01 моль/дм³. Регистрацию спектров проводят по п. 5.1.

Коэффициент наклона градуировочной прямой вычисляют по формуле

$$K = \frac{\sum_{i=1}^{i=4} \frac{\bar{A}_i}{C_i}}{4},$$

где \bar{A}_i — среднее значение оптической плотности раствора в i -той точке;
 C_i — масса окиси празеодима в i -той точке, мг;
 4 — число точек градуировочной прямой.

5.3. Обработка результатов

Массовую долю окиси празеодима (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{\bar{A}}{K \cdot m} \cdot 10^{-1},$$

где \bar{A} — среднее значение оптической плотности раствора пробы;
 K — коэффициент наклона градуировочной прямой;
 m — масса навески анализируемой пробы, г.

Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Массовая доля окиси празеодима, %	Допускаемые расхождения, %
1·10 ⁻³	0,7·10 ⁻³
2·10 ⁻³	0,8·10 ⁻³
1·10 ⁻²	0,25·10 ⁻²
5·10 ⁻²	1·10 ⁻²
1·10 ⁻¹	0,15·10 ⁻¹
5·10 ⁻¹	0,5·10 ⁻¹