

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ**Метод определения серы**

Rare-earth metals and their oxides.

Method of determination
of sulphur**ГОСТ**
23862.35—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 метод переменноточковой полярографии для определения серы (от $5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси).

Метод основан на отгонке серы в виде сероводорода, поглощении его раствором солянокислого гидросиламина и этилендиаминтетрауксусной кислоты в гидроокиси калия с последующим полярографическим определением.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ, РАСТВОРЫ

Полярограф ППТ-1 ПУ-1 или аналогичный прибор.
Установка для растворения проб и восстановления серы (см. чертеж).

Стакан химический вместимостью 2000 мл.

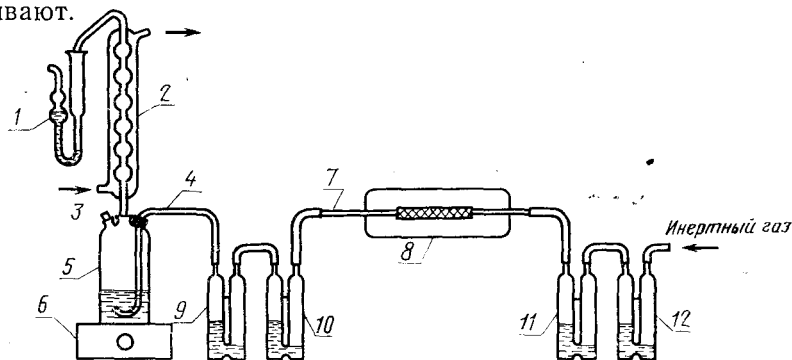
Воронка Бюхнера.

Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 мл.

Азот газообразный по ГОСТ 9293—74.

Фильтры «белая лента».

Вода бидистиллированная: дистиллированную воду наливают в колбу перегонного аппарата вместимостью 2000 мл, насыпают 1 г гидрата окиси калия и марганцовокислого калия до интенсивного окрашивания и кипятят. Собирают среднюю фракцию, составляющую $\frac{1}{3}$ объема дистиллята, первую и третью фракции отбрасывают.



Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200—76, х. ч.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Пирогаллол А по ГОСТ 6408—75, ч. д. а.

Калия гидроокись.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65, ч. д. а.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, ч. д. а.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, ч. д. а., насыщенный раствор.

Натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч., концентрированная.

Кислота йодистоводородная по ГОСТ 4200—77.

Кислота уксусная по ГОСТ 60—75, 1 М раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,1 н. (фиксанал).

Трилон Б по ГОСТ 10652—73.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, 25%-ный раствор, ос. 4

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА): 500 г трилона Б заливают 300 мл дистиллированной воды. Добавляют раствор аммиака до полного растворения осадка. Раствор фильтруют через плотный фильтр. Добавляют 6 н. соляную кислоту до нейтрализации раствора (по бумаге конго) и избыток 100 мл. Фильтруют раствор через воронку Бюхнера. Осадок промывают 10 раз холодным бидистиллятом. Полученный осадок этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) сушат на воздухе.

Раствор А: гидроокись калия 2 М раствор в свежeproкипяченном бидистилляте, содержащий 10 г ЭДТА в 100 мл, готовят за два дня до употребления.

Раствор Б: 2 М раствор гидроксилamina солянокислого.

Полярнографический фон: 80 мл раствора А, 20 мл раствора Б и 150 мл свежeproкипяченного бидистиллята смешивают в день употребления.

Восстановительная смесь: смесь 300 мл концентрированной соляной и 500 мл йодистоводородной кислот, 150 г гипофосфита натрия и 200 мл дистиллированной воды кипятят в течение 6—8 ч в установке с обратным холодильником с постоянной продувкой азотом со скоростью 3—4 пузырька в секунду. Азот очищают пропусканием через две склянки Дрекселя с 25%-ным раствором пиросаллола в 25%-ной гидроокиси калия. При охлаждении из восстановительной смеси должны выделяться соли (невыделение солей свидетельствует о недостаточной концентрации соляной кислоты). Восстановительную смесь сливают с солей и хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте.

Хромат свинца, осажденный на асбесте: 500 мл 2 М раствора уксуснокислого свинца сливают с 500 мл 0,5 М раствора двуххромовокислого калия в 1 М уксусной кислоте в присутствии 200 г мелконарезанного асбестового шнура, предварительно набухшего при выдерживании в течение 1 ч в горячем растворе двуххромовокислого калия в уксусной кислоте. Асбест с осадком хромата свинца отделяют фильтрованием через воронку Бюхнера, промывают 20 раз дистиллированной водой и прокаливают (после отделения от фильтра) в фарфоровой чашке в муфельной печи при 500—550°C в течение 4 ч. Спекшийся асбест с осажденным хроматом свинца измельчают после охлаждения и хранят в закупоренной склянке.

Стандартный раствор сульфатной серы (запасной): $6,25 \pm 0,05$ мл 0,1 н. раствора серной кислоты, приготовленного из фиксаля, разбавляют бидистиллятом до 100 мл в мерной колбе; 1 мл содержит 100 мкг серы.

Стандартный раствор сульфатной серы (рабочий): 10 мл запасного раствора сульфатной серы разбавляют бидистиллятом до 100 мл в мерной колбе; 1 мл содержит 10 мкг серы, готовят в день употребления.

Стандартный раствор сульфидной серы (основной): кристаллик сернистого натрия весом около 20 мг высушивают фильтровальной бумагой и точным взвешиванием на аналитических весах класса А определяют его массу m в мг, затем растворяют в мерной колбе вместимостью 100 мл в 20 мл полярнографического фона и доводят объем раствора до метки свежeproкипяченным бидистиллятом; готовят в день употребления.

Стандартный раствор сульфидной серы (рабочий): $748/m$ миллилитров основного раствора разбавляют в мерной колбе полярнографическим фоном до 100 мл. Основной раствор отмеривают бю-

реткой с погрешностью не более 0,05 мл. 1 мл рабочего раствора содержит 10 мкг сульфидной серы; готовят непосредственно перед употреблением.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Проверка правильности работы установок

Установку собирают. В барботеры 11, 12 и 10 заливают 25%-ный раствор пирогаллола в 25%-ный раствор гидроокиси калия. В барботер 9 заливают бидистиллят. Кварцевую трубку 7 заполняют хроматом свинца, осажденным на асбесте, и помещают в трубчатую печь 8. Барботер 9 соединяют с барботером 10 и реакционной колбой 5 (из кварца или стекла) с помощью хлорвиниловых шлангов. Остальные соединения осуществляют с помощью резиновых шлангов. Температуру трубчатой электропечи 8 держат от 550 до 600°C. В колбу 5 заливают 150 мл предварительно очищенной восстановительной смеси, а в приемник 1—10 мл полярографического фона. Через обратный холодильник 2 пропускают холодную воду. Шлиф холодильника 2 и шлиф пробки 3 натирают спектрально чистым графитом. Через установку пропускают поток азота со скоростью 15—25 пузырьков в приемнике за 10 с. О герметичности установки судят по совпадению скорости прохождения пузырьков азота в барботере 12 и приемнике 1.

Через шлиф пробки 3 с помощью капиллярной пипетки вводят в реакционную колбу 0,2 мл рабочего стандартного раствора сульфатной серы. Включают электроплитку 6. Мощность плитки регулируют таким образом, чтобы раствор в колбе закипал за 10—15 мин. Сероводород отгоняют в течение 35—40 мин с момента включения электроплитки. После окончания отгонки сероводорода определяют содержание серы в приемнике. Для этого раствор из приемника выливают в низкоомный полярографический электролизер с внешним анодом (анодное отделение, заполняют насыщенным раствором хлористого калия) и снимают полярограмму раствора в пределах потенциалов от минус 0,4 до минус 0,9 В. Потенциал пика сульфид-иона около минус 0,8 В относительно насыщенного каломельного электрода. Вследствие диффузии сульфид-ионов в анодное отделение электролизера потенциал пика может постепенно сдвигаться в положительном направлении. Поэтому необходимо ежедневно перезаряжать анодное отделение электролизера свежим насыщенным раствором хлористого калия. Высоту пика серы определяют, рассчитывая среднее арифметическое разницы ординат точки максимума на полярограмме и горизонтальной площадки у основания пика со стороны положительных потенциалов (или минимума с той же стороны) и разницы ординат точек

максимума и минимума на отрицательной ветви пика.

Высоту пика на полярограмме раствора в приемнике сопоставляют с высотой пика раствора 2 мкг сульфидной серы в 10 мл раствора (для получения этого раствора 0,2 мл рабочего стандартного раствора сульфидной серы разбавляют в узком мерном цилиндре полярографическим фоном до 10 мл). Разница высот обоих пиков не должна превышать 10% относительных от высоты пика для типового раствора сульфидной серы. В противном случае проверяют герметичность установки, промывают холодильник бидистиллятом и повторяют определение. Полноту отгонки серы проверяют перед началом работы.

3.2. Проведение контрольного опыта

Контрольный опыт проводят, пропуская азот через кипящую восстановительную смесь в течение 30 мин. Значение контрольного опыта (в мкг серы в 10 мл) определяют по отношению высоты, полученной при полярографировании раствора в приемнике, к высоте пика, полученной при восстановлении 2 мкг сульфатной серы. Если на полярограмме раствора в контрольном опыте не наблюдается пика серы, а наблюдается точка перегиба на полярографической кривой у потенциала пика серы, то за высоту волны принимают половину разницы ординат точек перегиба и минимума на положительной ветки пика.

Установку считают пригодной для работы, если значение контрольного опыта не более 0,05 мкг серы. Значение контрольного опыта проверяют ежедневно перед началом работы и после каждого перехода от отгонки больших количеств серы к малым.

3.3. Калибровка прибора

Для калибровки прибора проводят восстановление и отгонку серы из 0,1—0,2 мл рабочего стандартного раствора сульфатной серы, как указано в п. 3.1. Прибор калибруют один-два раза в течение рабочего дня.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. 150 мл предварительно очищенной восстановительной смеси заливают в реакционную колбу 5. После установления полноты отгонки серы по п. 3.1 и проверки значения контрольного опыта по п. 3.2 восстановительную смесь в реакционной колбе охлаждают. В приемник 1 заливают новую порцию (10 мл) полярографического фона, а в реакционную колбу с восстановительной смесью помещают навеску анализируемой пробы массой 0,5—2 г, в зависимости от содержания серы. Растворение и восстановление соединений серы ведут кипячением восстановительной смеси в течение

30 мин в токе азота. После окончания растворения и восстановления определяют сульфидную серу в растворе в приемнике.

С одной порцией восстановительной смеси (150 мл) можно последовательно проводить анализ нескольких навесок окиси РЗЭ, пока их масса не превосходит 10 г.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m(H_a - H_k) \cdot 10^{-4}}{H_{ст} \cdot m_1},$$

где m — масса серы в стандартном растворе, введенном для калибровки прибора, мкг;

H_a — высота пика, полученного после введения пробы, мм;

H_k — высота пика, полученного в контрольном опыте, мм;

$H_{ст}$ — высота пика, полученного при калибровке прибора, мм;

m_1 — масса навески анализируемой пробы, г.

Все высоты пиков для вычисления результатов полярографического определения серы пересчитывают на одну и ту же инструментальную чувствительность полярографа.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

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

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

енение № 2 ГОСТ 23862.35—79 Редкоземельные металлы и их окиси. Методы
еделения серы, цинка и церия

ерждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета
Р по управлению качеством продукции и стандартам от 17.05.90 № 1205

Дата введения 01.01.91

Наименование стандарта. Заменить слова: «и церия» на «церия и европия»,
d cerium» на «cerium and europium».

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

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает
методы полярографического определения серы (от $5 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ %),
ца (от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ %) и европия (от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ %) в редкоземельных
металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси), а также вольтамперометрического
определения двуокиси церия в окисях лантана и европия (от $0 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %) и в окисях иттрия и неодима (от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %).

Раздел 2. Заменить ссылку: ГОСТ 60—75 на ГОСТ 61—75; исключить ссылку
ГОСТ 6408—75.

Раздел 6. Исключить ссылку «по ГОСТ 306—76».

Раздел 7. Заменить слова: «0,5 %-ные растворы» на «раствор с массовой долей
0,5 %»;

заменить ссылки: ГОСТ 10090—74 на ГОСТ 25336—82, ГОСТ 16338—77 на
ГОСТ 16338—85; исключить ссылки: ГОСТ 306—76, ГОСТ 1803—77.

Стандарт дополнить разделом — 8:

«8. Определение европия

Метод основан на полярографическом определении европия в щелочном растворе
трилона Б и хлористого натрия.

Допустимая массовая доля свинца может превышать массовую долю европия
(в расчете на окись европия) не более чем в 10 раз.

8.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Полярограф ППТ-1 или аналогичный, с ртутным капаящим электродом-като-
дом и донной ртутью — анодом.

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 50 и 2000 см³ по ГОСТ 1770—74.

Аргон газообразный по ГОСТ 10157—79.

Редуктор кислородный.

Манометр по ГОСТ 2405—88.

Ртуть металлическая по ГОСТ 4658—73 марки Р-1.

Пиригаллол А, раствор с концентрацией 0,25 г/см³ в растворе гидроокиси
натрия с концентрацией 0,25 г/см³.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, х.ч., раствор с концентрацией
10 г/дм³.

Трилон Б по ГОСТ 10652—73, ч.д.а.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х.ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х.ч., разбавленная 1:1.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Фенолфталеин, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Фон полярографический, раствор трилона Б (100 г/дм³) в 15 %-ном растворе
хлористого натрия с рН равным 9: навески трилона Б массой 200 г и хлористого
натрия массой 300 г помещают в стакан вместимостью 2 дм³, приливают
1 дм³ воды и 1—2 см³ раствора фенолфталеина, растворяют при нагревании до
—80 °С, охлаждают до комнатной температуры, нейтрализуют раствором гид-
роокиси калия до розовой окраски, приливают воду до объема 2 дм³, тщательно
перемешивают.

Европия окись марки ЕвО-1.

Гадолиния окись марки ГдО-1.

Раствор европия (запасной), содержащий 0,1 мг/см³ европия (в пересчете на окись): 100 мг окиси европия помещают в стакан вместимостью 50 см³, смачивают водой, приливают 1—2 см³ соляной кислоты, нагревают на электрической плитке до растворения, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки, перемешивают.

Рабочий раствор европия с концентрацией 0,01 мг/см³ окиси европия готовят разбавлением запасного раствора полярографическим фоном в 10 раз.

Растворы сравнения, содержащие 0,02; 0,04; 0,08 и 0,16 мг окиси европия готовят следующим образом: четыре навески окиси гадолиния массой по 200 мг помещают в четыре стакана, смачивают водой, приливают по 2—3 см³ соляной кислоты, растворяют при нагревании на электрической плитке, приливают 2, 4, 8 и 16 см³ рабочего раствора европия, упаривают до влажных солей; приливают 9 см³ полярографического фона, нейтрализуют раствором гидроокиси калия до получения розовой окраски по фенолфталеину, переносят в четыре колбы вместимостью 50 см³, доводят до метки фоном и перемешивают.

8.2. Проведение анализа

Две навески анализируемой пробы массой по 200 мг помещают в стаканы вместимостью 50 см³, смачивают водой, приливают по 2—3 см³ соляной кислоты, нагревают на электрической плитке до растворения пробы, упаривают до влажных солей, приливают по 10—15 см³ полярографического фона. Растворы охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, нейтрализуют раствором гидроокиси калия до розовой окраски по фенолфталеину, доводят фоном до метки и перемешивают. Через растворы в течение 5 мин пропускают аргон со скоростью два пузырька в секунду, далее растворы полярографируют в диапазоне от минус 0,8 до минус 1,3 В. Потенциал пика европия около минус 1,1 В.

Полярографируют растворы пробы и один из растворов сравнения, выбранный таким образом, чтобы высота пика раствора сравнения отличалась от высоты пика пробы не более чем в 1,5 раза.

Одновременно с пробой проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа. Значение высоты пика на вольтамперной кривой раствора контрольного опыта вычитают из значений высоты пика на вольтамперной кривой раствора анализируемой пробы.

8.3. Обработка результатов

Массовую долю окиси европия (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(H_p - H_k) \cdot m \cdot 100}{H_{cp} \cdot m_1},$$

где H_p , H_k , H_{cp} — высота пика на вольтамперных кривых соответственно для растворов пробы, контрольного опыта, раствора сравнения, мм;

m — масса окиси европия в растворе сравнения, мг;

m_1 — масса навески пробы, мг.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Расхождения результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля окиси европия, %	Допускаемое расхождение, %
0,01	0,002
0,02	0,004
0,05	0,01
0,10	0,02