

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Спектральный метод определения
ванадия, железа, кобальта, кремния,
марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома

Rare-earth metals and their oxides.

Spectral method of determination of vanadium, iron,
cobalt, silicon, manganese, copper, nickel, lead,
titanium, chromium

ГОСТ
23862.4-79

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 спектральный метод определения примесей в лантане, церии, неодиме, гадолинии, иттербии, лютеции, иттрии (предварительно переведенных в окислы) и их окислах.

Метод основан на возбуждении и фотографической регистрации дуговых эмиссионных спектров анализируемого материала и образцов сравнения с последующим определением содержания примесей по градуировочному графику.

Определяемые концентрации примесей:

ванадия	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$;
железа	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$;
кобальта	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$;
кремния	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}\%$;
марганца	от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}\%$;
меди	от $1 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-4}\%$;
никеля	от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$;
свинца	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$;
титана	от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$;
хрома	от $5 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}\%$.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрограф дифракционный ДФС-8 с решеткой 600 штр/мм, работающий в первом порядке отражения, с трехлинзовой системой освещения или аналогичный.

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

Выпрямитель 250—300 В, 30—50 А.

Микрофотометр нерегистрирующий типа МФ-2 или аналогичный.

Спектропроектор типа ПС-18 или аналогичный.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичные.

Бокс из органического стекла.

Ступки и пестики из органического стекла.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 1000°C.

Лампа инфракрасная ИКЗ-500 с регулятором напряжения типа РНО-250—0,5 или аналогичным.

Станок для заточки электродов.

Фотопластинки спектрографические типа ЭС или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий и фона в спектре.

Угли спектральные ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм.

Электроды, выточенные из спектральных углей ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм, с кратером диаметром 4 мм и глубиной 4 мм.

Электроды графитовые фасонные для спектрального анализа ОСЧ-7—4, диаметром 6 мм, заточенные на конус, или электроды той же формы, выточенные из спектральных углей ОСЧ-7—3, диаметром 6 мм.

Каждую пару электродов подвергают очистке обжигом в дуге постоянного тока 15 А в течение 15 с непосредственно перед анализом.

Порошок графитовый ОСЧ-7—4.

Ванадия (V) окись, ч.д.а.

Железа окись по ГОСТ 4173—77 ч. д. а.

Кобальта окись по ГОСТ 18671—73.

Кремния двуокись по ГОСТ 4526—75, ч.д.а.

Марганца двуокись безводная ОСЧ-9—2.

Меди окись по ГОСТ 16539—79, порошкообразная.

Никеля окись черная по ГОСТ 4331—73, ч.

Свинца окись по ГОСТ 9199—77, ч.д.а.

Титана двуокись ОСЧ-7—3.

Окись хрома марки ОХМ-0 по ГОСТ 2912—79, металлургическая.

кая.

Окиси лантана, церия, неодима, гадолиния, иттербия, лутеция и иттрия, чистые по определяемым примесям.

Натрий хлористый ОСЧ-6—4.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление образцов сравнения

Каждый образец сравнения (ОС) готовят смешиванием соответствующей окиси РЗЭ, чистой по определяемым примесям (основы) с образцом сравнения на графитовом порошке (ОСГП) в соотношении 10:1.

3.2. Приготовление образцов сравнения на графитовом порошке

Головной образец сравнения на графитовом порошке (ГОСГП), содержащий по 0,1% марганца и меди и по 1,0% ванадия, железа, кобальта, кремния, никеля, свинца, титана и хрома, готовят механическим смешиванием графитового порошка с окислами соответствующих металлов.

Перед взвешиванием двуокись кремния прокалывают в муфельной печи при 700—800°C в течение 30 мин и охлаждают в эксикаторе.

12,5 мг окиси меди и 15,8 мг безводной двуокиси марганца помещают в ступку из органического стекла и добавляют 71,7 мг графитового порошка. Смесь тщательно перетирают со спиртом в течение 30 мин и высушивают под инфракрасной лампой. Затем 10 мг полученной смеси, 17,9 мг пятиокиси ванадия, 14,3 мг окиси железа, 14,1 мг окиси кобальта, 21,4 мг двуокиси кремния, 14,1 мг окиси никеля, 10,8 мг окиси свинца, 16,7 мг двуокиси титана, 14,6 мг окиси хрома помещают в ступку из органического стекла и добавляют 866,1 мг графитового порошка. Смесь тщательно перетирают в течение 1 ч, добавляя спирт для поддержания кашицеобразного состояния массы, и высушивают под инфракрасной лампой.

Остальные ОСГП готовят последовательным разбавлением ГОСГП, а затем каждого последующего образца графитовым порошком. Содержание каждой из определяемых примесей в ОСГП (в расчете на содержание металла в смеси окислов и графитового порошка) и вводимые в смесь навески графитового порошка и предыдущего образца указаны в табл. 1.

Указанные в табл. 1 навески графитового порошка и предыдущего образца помещают в ступку из органического стекла, тщательно перетирают смесь в течение 30 мин, добавляя спирт для поддержания кашицеобразного состояния массы, и высушивают под инфракрасной лампой. Перетирание и высушивание ведут в

бюксе из органического стекла. ОСГП хранят в плотно закрытых банках из органического стекла.

Таблица 1

Обозначение образца	Массовая доля, %		Масса навесок, г	
	ванадия, железа, кобальта, кремния, никеля, свинца, титана и хрома	меди и марганца	графитового порошка	предыдущего образца (в скобках указано его обозначение)
ОСГП-1	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,900	0,100 (ГОСГП)
ОСГП-2	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,500	0,500 (ОСГП-1)
ОСГП-3	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	0,600	0,400 (ОСГП-2)
ОСГП-4	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,500	0,500 (ОСГП-3)
ОСГП-5	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,500	0,500 (ОСГП-4)
ОСГП-6	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,600	0,400 (ОСГП-5)
ОСГП-7	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,500	0,500 (ОСГП-6)

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Анализ подвергают окиси РЗЭ. Металлы переводят в окиси по ГОСТ 23862.0—79.

4.2. Навеску анализируемой пробы (и навеску основы) массой 40 мг смешивают с 4 мг графитового порошка и 2 мг хлористого натрия. Полученную смесь (по 20 мг) помещают в кратеры двух электродов.

Навеску каждого ОС (см. п. 3.1) массой 44 мг смешивают с 2 мг хлористого натрия. Полученную смесь (по 20 мг) помещают в кратер двух электродов.

Нижний электрод со смесью служит анодом; верхний электрод, заточенный на усеченный конус, — катодом. Между ними зажигают дугу постоянного тока 15 А. Время экспозиции 45 с. Расстояние между электродами — 3 мм.

Спектры фотографируют в области 240—340 нм спектрографом типа ДФС-8. Ширина щели спектрографа — 15 мкм. В кассету помещают пластинки типа ЭС.

Спектр каждой пробы, каждого образца сравнения и основы фотографируют по 2 раза. Экспонированную фотопластинку проявляют, промывают водой, фиксируют, промывают в проточной воде 15 мин и сушат.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. В каждой спектрограмме фотометрируют почернение аналитической линии определяемого элемента $S_{\text{л}}$ (табл. 2) и фона вблизи нее $S_{\text{ф}}$ и вычисляют разность почернений $\Delta S = S_{\text{л}} - S_{\text{ф}}$.

По двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2 , полученным по двум спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое $\overline{\Delta S}$. По полученным средним значениям $\overline{\Delta S}$ (по таблицам приложения ГОСТ 13637.1—77) находят значение $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$.

Таблица 2

Определяемый элемент	Длины волн аналитических линий, нм	Область применимости указанных линий
Ванадий	318,40	В окиси церия, неодима, гадолиния Кроме окисей церия, неодима, гадолиния
	318,54	
Железо	248,33	
Кобальт	252,14	
Кремний	251,43	От $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}\%$ От $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}\%$
	243,52	
Марганец	279,48	Кроме окиси иттербия и гадолиния В окиси иттербия и гадолиния
	280,11	
Медь	324,75	Кроме двуокиси церия
	327,40	
Никель	305,08	Кроме окисей неодима, лантана и гадолиния В окиси неодима, лантана
	300,249	
	303,7	
Свинец	283,31	Кроме двуокиси церия В окисях церия и неодима
	280,20	
Титан	323,45	В окисях церия и неодима В окисях иттербия, лютеция
	324,98	
Хром	283,56	В окисях церия, неодима, иттрия В окисях лантана, гадолиния
	284,32	
	302,16	

5.2. Если аналитическая линия определяемого элемента в спектрах основы ОС отсутствует, то, используя полученные значения $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$ и $\lg C$ для образцов сравнения, строят градуировочный график в координатах $(\lg C, \lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}})$. За результат анализа принимают содержание примесей в анализируемой пробе, найденное по этому графику по значению $\lg \frac{I_{\lambda}}{I_{\phi}}$.

Расхождения между наибольшим и наименьшим результатами двух параллельных, а также расхождения между результатами

двух анализов (отношение большего к меньшему) не должны превышать величин допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемая примесь	Массовая доля, %	Допускаемые расхождения
Ванадий	$5 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-3}$	2,4
	$1 \cdot 10^{-2}$	2,4
Железо	$5 \cdot 10^{-4}$	4,0
	$1 \cdot 10^{-3}$	3,6
	$1 \cdot 10^{-2}$	3,6
Кобальт	$5 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-3}$	2,4
	$1 \cdot 10^{-2}$	2,4
Кремний	$5 \cdot 10^{-4}$	4,0
	$5 \cdot 10^{-3}$	3,6
	$5 \cdot 10^{-2}$	3,6
Марганец	$1 \cdot 10^{-5}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-4}$	2,4
	$5 \cdot 10^{-4}$	2,4
Медь	$1 \cdot 10^{-5}$	4,0
	$1 \cdot 10^{-4}$	3,6
	$5 \cdot 10^{-4}$	3,6
Никель	$1 \cdot 10^{-3}$	2,8
	$5 \cdot 10^{-3}$	2,4
	$1 \cdot 10^{-2}$	2,4
Свинец	$5 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-3}$	2,4
	$1 \cdot 10^{-2}$	2,4
Титан	$1 \cdot 10^{-3}$	4,0
	$5 \cdot 10^{-3}$	3,6
	$1 \cdot 10^{-2}$	3,6
Хром	$5 \cdot 10^{-4}$	2,8
	$1 \cdot 10^{-3}$	2,4
	$1 \cdot 10^{-2}$	2,4

5.3. При контроле воспроизводимости параллельных определений по двум параллельным значениям ΔS_1 и ΔS_2 , полученным по двум спектрам, снятым для каждой пробы, находят параллельные значения $(\lg \frac{I_n}{I_{\Phi}})_1$ и $(\lg \frac{I_n}{I_{\Phi}})_2$ и по градуировочному графику находят значения C_1 и C_2 — результаты каждого из параллельных определений примесей в пробе. Отношение большего из них к меньшему не должно превышать величин допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

5.4. Если в спектрах основы образцов сравнения (ОС) имеется слабая линия определяемого элемента, то при построении гра-

дуировочного графика вносят поправку на величину содержания определяемого элемента в основе ОС. Внесение поправки допустимо лишь при условии, что эта величина не превышает установленного для метода нижнего предела определения.

Получив откорректированный градуировочный график, далее поступают как указано в пп. 5.2 и 5.3.

Изменение № 2 ГОСТ 23862.4—79 Редкоземельные металлы и их окиси. Спектральный метод определения ванадия, железа, кобальта, кремния, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.05.90 № 1203

Дата введения 01.01.91

Раздел 2. Заменить ссылки: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87, ГОСТ 4331—79 на ГОСТ 4331—78;

исключить ссылки: ГОСТ 4173—77, ГОСТ 9199—77.

Раздел 5 дополнить пунктом — 5.5: «5.5. При контроле точности с использованием ГСО 2820—83 навеску основы (п. 3.1) массой 40 мг смешивают с навеской ГСО массой 4 мг и навеской хлористого натрия массой 2 мг. Полученную смесь по 20 мг помещают в кратеры двух электродов и проводят анализ, как указано в пп. 4.2, 5.1, 5.2, 5.4. Результат анализа $S_{ан}$ считают правильным, если отношение значений $S_{ан}$ и $\frac{1}{10} S_{ст}$ (вычисляют отношение большего значения к меньшему) удовлетворяет условию п. 18 ГОСТ 23862.0—79».

(ИУС № 8 1990 г.)