

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Методы определения тория и празеодима

Rare-earth metals and their oxides.
Methods of determination of thorium and praseodymium

ГОСТ
23862.31—79

МКС 77.120.99
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 дата введения установлена

01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения тория (от $2 \cdot 10^{-5}$ % до $1 \cdot 10^{-3}$ %) в редкоземельных металлах и их оксидах (метод I) и спектрофотометрический метод определения празеодима (от $1 \cdot 10^{-3}$ % до $5 \cdot 10^{-1}$ %) в неодиме и его окиси (метод II).

Метод I основан на экстракционном концентрировании примеси тория 0,1 моль/дм³ раствором триизоамилфосфиноксида в четыреххлористом углеводе и последующем фотометрическом определении тория по реакции с арсеназо-III. Массовую долю тория находят по градуировочному графику.

Метод II основан на измерении оптической плотности полосы поглощения празеодима.
(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

М е т о д I

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр ФЭК-60 или спектрофотометр или аналогичный прибор.

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 100 см³.

Колбы мерные вместимостью 25 и 100 см³.

Стекла часовые.

Воронки делительные вместимостью 50 см³.

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

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Триизоамилфосфиноксид.

Экстрагент — 0,1 моль/дм³ (1 : 39) раствор триизоамилфосфиноксида в четыреххлористом углеводе.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,15 моль/дм³ раствор.

С. 2 ГОСТ 23862.31—79

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, разбавленная 1 : 1, прокипяченный раствор, 0,1 моль/дм³ раствор.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76, раствор с концентрацией 100 г/дм³.

Арсеназо-III, раствор с концентрацией 1 г/дм³.

Торий азотнокислый.

Раствор тория (запасной) : навеску азотнокислого тория массой 0,0238 г растворяют в 0,1 моль/дм³ азотной кислоте, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

Раствор тория (рабочий), содержащий 1 мкг/см³ тория, готовят разбавлением запасного раствора тория 0,1 моль/дм³ азотной кислотой в 100 раз, готовят в день употребления.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы (кроме двуокиси церия) массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, добавляют несколько капель пероксида водорода и растворяют при нагревании. Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, раствор переводят в делительную воронку вместимостью \approx 50 см³, приливают 10 см³ экстрагента и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания водную фазу отбрасывают, а органическую переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 см³ и промывают энергичным встряхиванием с 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1 в течение 2 мин. Реэкстракцию тория проводят встряхиванием органического слоя с 10 см³ 0,15 моль/дм³ серной кислоты в течение 2 мин. Реэкстракт переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, приливают 2 см³ раствора щавелевой кислоты, 7 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, 1 см³ раствора арсеназо-III, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Навеску анализируемой пробы двуокиси церия массой 1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают несколькими каплями воды, приливают 10 см³ концентрированной азотной кислоты, 20 см³ пероксида водорода, перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты, приливают 6—8 капель пероксида водорода и переводят раствор в делительную воронку вместимостью 50 см³. Далее приливают 10 см³ 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 см³ и промывают энергичным встряхиванием с 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1 в течение 2 мин. Реэкстракцию тория проводят встряхиванием органического слоя с 10 см³ 0,15 моль/дм³ серной кислоты в течение 2 мин. Реэкстракт переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³, приливают 2 см³ раствора щавелевой кислоты, 7 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, 1 см³ 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.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 25 см³ вводят 0,20; 0,50; 0,80; 1,2; 2,0; 5,0; 8,0; 10,0 см³ рабочего раствора тория (содержащего 1 мкг/см³ тория), приливают 7 см³ азотной кислоты (1 : 1), 2 см³ раствора щавелевой кислоты, 1 см³ 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 среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

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

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

М е т о д II

5. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр РИ-8800 (Англия) или аналогичный прибор.

Плитка электрическая.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 800 °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 2 нм; 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; 0,5; 2 и 10 мг окиси празеодима, доводят до

С. 4 ГОСТ 23862.31—79

10 см³ раствором хлорной кислоты концентрации 0,01 моль/дм³. Регистрацию спектров проводят по п. 5.1.

Коэффициент наклона градуировочной прямой вычисляют по формуле

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

где \overline{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

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

где \overline{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 празеодима, %	Допускаемое расхождение, %
$1 \cdot 10^{-3}$	$0,7 \cdot 10^{-3}$
$2 \cdot 10^{-3}$	$0,8 \cdot 10^{-3}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$0,25 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$0,15 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$0,5 \cdot 10^{-1}$

Разд. 5. (Введен дополнительно, Изм. № 2).