

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКСИДЫ

Методы определения кобальта и никеля

Rare-earth metals and their oxides.
Methods of determination of cobalt and nickel

ГОСТ
23862.25—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 экстракционно-фотометрический метод определения кобальта (при массовой доле от 2×10^{-6} % до $1 \cdot 10^{-4}$ %) в редкоземельных металлах и их оксидах и фотометрический метод определения никеля и кобальта (при массовой доле от 5×10^{-6} % до $5 \cdot 10^{-4}$ %) в редкоземельных металлах и их оксидах (кроме церия и двуокиси церия).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА
В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ ОКСИДАХ

Метод основан на экстракционном концентрировании примеси кобальта смесью триоктиламина, диоксана и четыреххлористого углерода и последующем фотометрическом определении кобальта по реакции с нитрозо-Р-солью.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 50 и 100 см³.

Воронки делительные вместимостью 50 см³.

Стекла часовые.

Цилиндры для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками, диаметр 8 мм, высота 200 мм.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, концентрированная, разбавленная 1 : 1 и 0,01 моль/дм³ раствор.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77; 1 и 8 моль/дм³ растворы.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, ос. ч.

Вода деионизованная.

Аммоний роданистый, ч. д. а.

Кислота аскорбиновая.

Триоктиламин, ч.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

Издание с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1985 г. (ИУС 7—85).

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., 0,0005 моль/дм³ раствор.

Кобальт серноокислый по ГОСТ 4462—78.

Диоксан по ГОСТ 10455—80, ч. д. а.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Раствор триоктиламина в четыреххлористом углероде 1 : 5, выдерживают не менее 4 сут.

Экстрагент: смешивают две части выдержанного 4 сут раствора триоктиламина в четыреххлористом углероде и одну часть диоксана; выдерживают перед употреблением 6 ч.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч., раствор с концентрацией 100 г/дм³.

Нитрозо-Р-соль по НТД, ч., раствор с концентрацией 2 г/дм³.

Стандартный раствор кобальта (запасной), содержащий 0,1 мг/см³ кобальта: 0,0475 г сернокислого кобальта растворяют в 0,0005 моль/дм³ серной кислоте и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см³ до метки 0,0005 моль/дм³ серной кислотой.

Раствор кобальта (рабочий), содержащий 1 мкг/см³ кобальта, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора кобальта 0,01 моль/дм³ азотной кислотой в 100 раз.

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

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску анализируемой пробы (кроме двуокиси церия) массой 1—5 г, в зависимости от содержания кобальта, помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают несколькими каплями воды, приливают 30 см³ 8 моль/дм³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 50 см³ и дважды экстрагируют кобальт порциями экстрагента по 3 см³, энергично встряхивая в течение 2 мин.

После расслаивания органическую фазу переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 см³.

Объединенную органическую фазу энергично встряхивают с 10 см³ раствора уксуснокислого натрия в течение 1 мин. После расслаивания органическую фазу собирают и регенирируют по п. 3.5, а в водной фазе определяют кобальт по п. 3.3.

3.2. Навеску двуокиси церия 1—5 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают несколькими каплями воды, приливают 5—10 см³ концентрированной азотной кислоты, 10—20 см³ пероксида водорода, перемешивают, закрывают стакан часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей и добавляют несколько капель пероксида водорода. Остаток растворяют в \pm 30 см³ воды (рН раствора \pm 1—1,5 контроль проводят по универсальной индикаторной бумаге), добавляют 0,5 г роданистого аммония, перемешивают до полного растворения осадка. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью \pm 50 см³, приливают 4 см³ экстрагента и энергично встряхивают в течение 2 мин. После расслаивания органическую фазу переводят в чистую сухую делительную воронку вместимостью 50 см³, приливают 20 см³ воды, вводят на кончике шпателя 20—30 мг аскорбиновой кислоты и энергично встряхивают несколько секунд. При этом должно исчезнуть красное окрашивание органической фазы.

Реэкстракцию кобальта проводят встряхиванием органического слоя со смесью 10 см³ раствора уксуснокислого натрия и 2 см³ раствора нитрозо-Р-соли в течение 1 мин.

3.3. Реэкстракт промывают 1 см³ четыреххлористого углерода, переводят в стакан вместимостью 50 см³, добавляют 3 см³ 1 моль/дм³ соляной кислоты (до рН 5,5), 2 см³ раствора нитрозо-Р-соли и кипятят раствор в течение 1 мин. Далее добавляют 3 см³ пероксида водорода, 2 см³ 8 моль/дм³ соляной кислоты и упаривают при кипячении до объема \pm 5 см³.

Раствор переводят в цилиндр для колориметрирования с притертой пробкой и интенсивность окраски сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски растворов шкалы сравнения, наблюдая окраску сверху вниз. Одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку.

Количество кобальта в контрольном опыте не должно превышать 0,05 мкг.

3.4. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью 50 см³ вводят по 3 см³ раствора уксуснокислого натрия, 1 см³ 1 моль/дм³ соляной кислоты, 1 см³ раствора нитрозо-Р-соли и 5 см³ воды, приливают 0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 и 1,0 см³ раствора кобальта, (содержащего 1 мкг/см³ кобальта), перемешивают и кипятят в течение 1 мин. Далее добавляют 3 см³ пероксида водорода, 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и упаривают при кипячении до объема \pm 5 см³.

Раствор переводят в цилиндр для колориметрирования с притертой пробкой.

3.5. Регенерирование экстрагента

30—50 см³ использованного экстрагента помещают в делительную воронку вместимостью 200 см³ и дважды промывают 100 см³ 0,1 моль/дм³ соляной кислоты в течение 2 мин, водную фазу отбрасывают. Органический слой промывают 100 см³ воды в течение 2 мин. Регенерированную органическую фазу смешивают с диоксаном в соотношении 2 : 1 и выдерживают перед употреблением в течение 6 ч.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса кобальта в образце, найденная по шкале сравнения, мкг;

m_2 — масса кобальта в контрольном опыте, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

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

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

Массовая доля кобальта, %	Допускаемое расхождение, %
$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛАХ И ИХ ОКИСЯХ (КРОМЕ ЦЕРИЯ И ДВУОКСИ ЦЕРИЯ)

Метод основан на предварительном концентрировании примесей никеля и кобальта сорбцией их диэтилдитиокарбаматов на пористом фторопласте с последующей десорбцией ацетоном, минерализации органического раствора и фотометрическом определении никеля в виде комплексного соединения с α -фурилдиоксимом и кобальта в виде комплексного соединения с нитрозо-Р-солью.

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр «Pye Unicam» SP 8—100 или аналогичный ему прибор.

Весы аналитические.

Колбы Бунзена вместимостью 1000 см³.

Колонки из фторопласта-4 высотой 15 мм, диаметром 20 мм.

Цилиндры с боковым отводом вместимостью 30 см³.

Стаканы химические вместимостью 50 и 100 см³.

Чашки кварцевые вместимостью 30 см³.

Колбы мерные вместимостью 25, 100 и 250 см³.

Пипетки стеклянные с делениями вместимостью 1, 5 и 10 см³.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, концентрированная, разбавленная 1 : 1, 1 : 10 и 1 моль/дм³ растворы.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, ч. д. а., концентрированная, 0,005 и 0,0005 моль/дм³ растворы.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ч. д. а., разбавленный 1 : 1 и 1 : 10.

α -фурилдиоксим, раствор с концентрацией 5 г/дм³ (готовят растворением α -фурилдиоксима в ацетоне, затем разбавляют полученный раствор дистиллированной водой в отношении 1 : 9).

Никель серноокислый по ГОСТ 4465—74, ч. д. а.

Нитрозо-Р-соль по НГД, ч., раствор с концентрацией 2 г/дм³.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч., раствор с концентрацией 100 г/дм³.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, ос. ч.

Кобальт серноокислый по ГОСТ 4462—78, ч. д. а.

Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, растворы с концентрациями 20 и 1 г/дм³.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Стандартный раствор никеля (запасной), содержащий 100 мкг/см³ никеля: 0,120 г никеля сернокислого растворяют в 0,005 моль/дм³ серной кислоте. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки 0,005 моль/дм³ серной кислотой.

Раствор никеля, содержащий 1 мкг/см³ никеля, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора в 100 раз 0,005 моль/дм³ раствором серной кислоты.

Стандартный раствор кобальта (запасной), содержащий 100 мкг/см³ кобальта: 0,0475 г сернокислого кобальта растворяют в 0,0005 моль/дм³ серной кислоте. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают до метки 0,0005 моль/дм³ серной кислотой.

Раствор кобальта, содержащий 1 мкг/см³ кобальта, готовят в день употребления разбавлением стандартного раствора в 100 раз 0,0005 моль/дм³ раствором серной кислоты.

5.2. Построение градуировочных графиков

5.2.1. Построение градуировочного графика для определения никеля

В ряд химических стаканов вместимостью 100 см³ помещают по 2 г окиси РЗЭ (массовая доля никеля в которой не превышает $5 \cdot 10^{-6}$ %), 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 см³ раствора никеля, содержащего 1 мкг/см³ никеля, 7 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают содержимое стаканов до полного растворения окиси РЗЭ. Раствор упаривают до влажных солей, разбавляют дистиллированной водой до 50 см³ и устанавливают рН 2 раствором аммиака, разбавленным 1 : 10, или раствором соляной кислоты, разбавленной 1 : 10, рН контролируют по универсальной индикаторной бумаге.

Полученные растворы нагревают до 90 °С, приливают к ним 2,5 см³ раствора N, N'-диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 20 г/дм³ (рН раствора равен 5,5), охлаждают до комнатной температуры и пропускают через фторопластовые колонки, установленные в колбах Бунзена.

Затем каждую колонку промывают 30 см³ раствора N, N'-диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 1 г/дм³ порциями по 5 см³, устанавливают колонку в цилиндр с боковым отводом и десорбируют примеси 15 см³ ацетона при разрежении, создаваемом водоструйным насосом. Органические растворы переносят в кварцевые чашки, упаривают досуха на водяной бане и минерализуют остатки 3 см³ концентрированной серной кислоты и 3 см³ пероксида водорода (до полного разложения органических веществ). Сухие остатки обрабатывают 2 см³ концентрированной соляной кислоты, не пересушивая, и переводят дистиллированной водой в колбы вместимостью 25 см³ (объем растворов не должен превышать 15 см³). Раствором аммиака, разбавленным 1 : 10 или 1 : 1, устанавливают рН растворов 7,5—9 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), приливают 1 см³ раствора — фурилдиоксима, доливают дистиллированной водой до метки и оставляют содержимое колб на 30 мин. Испытуемый раствор помещают в кюветы с длиной оптического пути 100 мм и оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 486 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправки. Градуировочный график строят в координатах m_{Ni} , A (где m_{Ni} —масса никеля в мкг, A — соответствующая оптическая плотность). Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

5.2.2. Построение градуировочного графика для определения кобальта

В химические стаканы вместимостью 100 см³ помещают по 2 г окиси РЗЭ (массовая доля кобальта в которой не превышает $5 \cdot 10^{-6}$ %), 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 см³ раствора кобальта, содержащего 1 мкг/см³ кобальта и далее поступают как при построении градуировочного графика для определения никеля по п. 5.2.1 (начиная со слов «7 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревая содержимое стаканов до полного растворения окиси РЗЭ» и до слов «Сухие остатки обрабатывают 2 см³ концентрированной соляной кислоты, не пересушивая»). Далее содержимое кварцевых чашек переносят дистиллированной водой в химические стаканы вместимостью 50 см³, приливают 3 см³ раствора уксуснокислого натрия, 1 см³ 1 моль/дм³ соляной кислоты, 2 см³ раствора нитрозо-Р-соли, перемешивают и кипятят в течение 1 мин. Далее добавляют 3 см³ пероксида водорода, 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и кипятят до разрушения зеленоватой окраски растворов. Полученные растворы переносят в мерные колбы вместимостью 25 см³ и доводят до метки водой. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 415 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа

и вводят поправки. Градуировочный график строят в координатах m_{Co}, A (где m_{Co} — масса кобальта в мкг, A — соответствующая оптическая плотность). Отдельные точки графика проверяют не реже одного раза в месяц.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Концентрирование примесей

Навеску анализируемой пробы массой 2—4 г окиси РЗЭ или соответствующее количество металла помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 7—15 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Далее поступают как при построении градуировочного графика для определения никеля по п. 5.2.1 (начиная со слов: «Растворы упаривают до влажных солей» и до слов: «Сухие остатки обрабатывают 2 см³ концентрированной соляной кислоты, не пересушивая»). Далее содержимое кварцевой чашки переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. 10 см³ раствора переносят в химический стакан вместимостью 50 см³ и определяют содержание кобальта в растворе по п. 5.3.3. Раствор, оставшийся в колбе, используют для определения содержания никеля по п. 5.3.2.

5.3.2. Определение никеля

К раствору, находящемуся в мерной колбе вместимостью 25 см³, приливают раствор аммиака, разбавленный 1 : 10 или 1 : 1, до достижения рН 7,5—9 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Далее приливают 1 см³ раствора α -фурилдиоксида, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и оставляют содержимое колбы на 30 мин. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 486 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку. Массу никеля в растворе находят по градуировочному графику.

5.3.3. Определение кобальта

В химический стакан вместимостью 50 см³, содержащий аликвоту анализируемого раствора, приливают 3 см³ раствора уксуснокислого натрия, 1 см³ 1 моль/дм³ соляной кислоты, 2 см³ раствора нитрозо-Р-соли, перемешивают и кипятят содержимое стакана в течение 1 мин. Далее приливают 3 см³ пероксида водорода, 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, кипятят до разрушения зеленоватой окраски раствора. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 25 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 415 нм в кювете с длиной оптического пути 100 мм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Одновременно проводят контрольный опыт на реактивы через все стадии анализа и вводят поправку. Массу кобальта в растворе находят по градуировочному графику.

5.3.4. Регенерирование колонки

После десорбции примесных элементов ацетоном колонку из фторопласта-4 устанавливают в колбе Бунзена и промывают 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, порциями по 5 см³, затем 50 см³ дистиллированной воды. После этого колонка готова к употреблению.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю определяемого элемента в процентах (X_1) вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 25}{M \cdot V} \cdot 10^{-4},$$

где m — масса определяемого элемента в аликвотной части раствора, найденная по графику, мкг;

M — масса навески анализируемой пробы, г;

V — объем аликвотной части раствора, см³;

25 — вместимость мерной колбы, см³.

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

5.4.2. 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 определяемого элемента, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$