УДК 622.349.3-15:546.641-31.06:006:354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ РЕДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ

Методы определения окиси иттрия

Raremetallic concentrates.
Methods for the determination
of yttrium oxide

ГОСТ
25702.5—83*

ОКСТУ 1760

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 5 апреля 1983 г. № 1613 срок введения установлен

с 01.07.84

Постановлением Госстандарта СССР от 29.09.88 № 3360 срок действия продлен до 01.07.99

Настоящий стандарт распространяется на редкометаллические концентраты и устанавливает рентгеноспектральные и спектральный методы определения окиси иттрия (при массовой доле от 1 до 3 %) в иттросинхизитовом концентрате.

При разногласиях в оценке качества иттросинхизитового концентрата по показателю массовой доли окиси иттрия определение проводят рентгеноспектральным методом по способу внутреннего стандарта.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 25702.0—83.

2. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ИТТРИЯ ПО СПОСОБУ ВНУТРЕННЕГО СТАНДАРТА

Метод основан на возбуждении атомов раствора навески пробы потоком первичных рентгеновских квантов и определении концентрации окиси иттрия по отношению интенсивностей аналити-

Издание официальное Перепечатка воспрещена

* *Переиздание (май 1994 г.) с Изменением № 1, утвержденным в сентябре 1988 г. (ИУС 1—89).*

gost.e-ecolog.ru

ческих линий флуоресцентного излучения иттрия и элемента сравнения — стронция.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.1. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Весы аналитические.

Плитка электрическая.

Печь электрическая муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева до 1000 °С.

Спектрометр рентгеновский полуавтоматический PW 1410/20 или аналогичный.

Трубка рентгеновская с вольфрамовым зеркалом анода.

Чашки платиновые вместимостью 100 см³.

Бюретка вместимостью 25 и 50 см³.

Колбы мерные вместимостью 50, 500 и 1000 см³.

Пипетки вместимостью 5, 10, 15 и 20 см³ без делений.

Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 100 и 200 см³.

Цилиндр полиэтиленовый вместимостью 10 см³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор с молярной концентрацией 1 моль/дм³ и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Литий борнокислый мета 2-водный.

Стронций углекислый по ГОСТ 2821—75.

Окись иттрия, не менее 99,9%.

Раствор окиси иттрия; готовят следующим образом: навеску окиси иттрия массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 200 см³, смачивают водой, прибавляют 20 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и слабо нагревают до растворения окиси иттрия. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 60 см³ азотной кислоты, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1,0 мг окиси иттрия.

Раствор стронция готовят следующим образом: навеску углекислого стронция массой 2,1063 г помещают в стакан вместимостью 200 см³, смачивают небольшим количеством воды, прибавляют осторожно 70 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, и слабо нагревают до растворения соли. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

1 см³ раствора содержит 2,5 мг стронция.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. **Подготовка к анализу**

2.2.1. Подготовка проб, содержащих менее 2 % окиси иттрия.

Навеску пробы массой 0,5—1 г (в зависимости от содержания иттрия) помещают в платиновую чашку, смачивают 5 см³ воды и осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты и несколько капель азотной кислоты, после чего чашку выдерживают на плитке 30 мин при слабом нагревании. Затем прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1 и выпаривают раствор до густых паров серной кислоты. Содержимое чашки охлаждают, приливают 3—4 см³ воды и вторично упаривают до влажных солей. Содержимое чашки смывают раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ в стакан вместимостью 100 см³, раствор нагревают до растворения солей, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ раствора стронция, доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ и перемешивают.

2.2.2. Подготовка проб, содержащих свыше 2 % окиси иттрия.

Навеску пробы массой 0,2—0,5 г помещают в платиновую чашку, смешивают с 10-кратным количеством метабората лития, сплавляют в муфельной печи в течение 20 мин при 900 °С. Плав растворяют в растворе азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ при слабом нагревании, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ раствора стронция, доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ и перемешивают.

2.2.1; 2.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.3. **Проведение анализа**

2.3.1. В кювету с майларовым дном наливают 10—15 см³ анализируемого раствора и измеряют на рентгеновском спектрометре интенсивность аналитических линий иттрия и стронция.

Режим работы рентгеновской трубки — 50 кВ; 25 мА; кристалл-анализатор — LiF (200), $2d$=4,03 Å; детектор—сцинтилляционный счетчик с кристаллом NaI (Tl), экспозиция — 40 с.

Измерение интенсивности каждой аналитической линии проводят дважды, данные усредняют. Измерение фоновой составляющей проводят при положениях гониометра справа и слева от аналитической линии элемента. Значения зарегистрированной скорости счета справа и слева от линии усредняют. Значения длин волн аналитических линий, соответствующие им углы отражения 2Θ, а также значения углов 2Θ для измерения фона указаны в табл. 1.

Таблица 1

Наименование элемента	Аналитическая линия	Длина волны линии		Углы 2θ° для измерения фона	
		Å	Угол 2θ°	слева	справа
Иттрий	K_α	0,8302	23,80	23,40	24,20
Стронций	K_α	0,8766	25,15	24,80	25,60

Зная коэффициент чувствительности градуировочной характеристики, по величине отношения интенсивностей аналитических линий иттрия и стронция рассчитывают массовую долю окиси иттрия в образце.

2.3.2. Определение коэффициента чувствительности градуировочной характеристики.

В мерные колбы вместимостью по 50 см³ отмеривают бюреткой 0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 и 30,0 см³ стандартного раствора окиси иттрия, приливают по 5 см³ раствора стронция, доводят до метки раствором азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ и тщательно перемешивают.

Значение коэффициента чувствительности находят построением градуировочного графика, откладывая по оси абсцисс содержание окиси иттрия в растворе в мкг/см³, а по оси ординат — соответствующие им отношения интенсивностей аналитических линий иттрия и стронция. Тангенс угла наклона градуировочного графика определяет значение коэффициента чувствительности в $(\text{мкг/см}^3)^{-1}$.

Повторная процедура построения градуировочного графика проводится в случае изменения режима работы счетно-измерительного устройства, изменения режима работы источника питания трубки, после смены рентгеновской трубки либо перестройки рентгено-оптической системы прибора.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. **Обработка результатов**

2.4.1. Массовую долю окиси иттрия (X) в пересчете на сухое вещество в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{\left(I_Y^x - I_Y^\Phi\right) \cdot V \cdot K}{\left(I_{Sr}^x - I_{Sr}^\Phi\right) \cdot S \cdot m} \times 10^{-4},$$

где I_Y^x, I_{Sr}^x — интенсивность аналитических линий иттрия и стронция без вычета фона;

I_Y^Φ, I_S^Φ — фон аналитических линий иттрия и стронция, соответственно;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

K — коэффициент пересчета по ГОСТ 25702.0—83, п. 1.5;

S — коэффициент чувствительности градуировочного графика, (мкг/см^3)$^{-1}$;

m — масса навески пробы, г.

2.4.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать величин, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля окиси иттрия, %	Допускаемое расхождение, %
1,00	0,12
2,00	0,19
3,00	0,24

2.4.1; 2.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ИТТРИЯ ПО СПОСОБУ СТАНДАРТА ФОНА

Метод основан на возбуждении атомов пробы потоком первичных рентгеновских квантов и определении концентрации окиси иттрия по отношению интенсивности аналитической линии флуоресцентного излучения иттрия к интенсивности линии рассеянного излучения серебра — материала анода.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Весы аналитические.

Весы технические.

Установка рентгеновская типа ФРС-2 с кристаллом-анализатором (пластинка кварца с отражающей плотностью 1010) **или аналогичная.**

Кюветы из стали (сталь 3 или 45).

Истиратель типа ДРМ-75 или аналогичный.

Трубка рентгеновская БХВ-6 с Ag-анодом.

Шкаф сетевой типа ФРС-2.

Ступки яшмовые или агатовые.

Счетная машина «Искра-122» или аналогичная.
Алюминия окись безводная, не менее 99,9 %.
Глицерин по ГОСТ 6259—75.
Окись иттрия, не менее 99.9 %.
Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.
Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.
Медь (I) окись по ГОСТ 16539—79.
Масло приборное.
Цинка окись по ГОСТ 10262—73.
Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

3.2. **Подготовка к анализу**

3.2.1. Приготовление образцов сравнения

Головной образец сравнения, содержащий 10 % окиси иттрия, готовят смешиванием 1 г окиси иттрия и 9 г горной породы, близкой по химическому составу к анализируемым концентратам и не содержащей иттрия, в агатовой ступке в присутствии спирта. Смесь сушат в сушильном шкафу.

Из головного образца последовательным разбавлением той же горной породой получают два образца сравнения следующим образом: 1 г головного образца сравнения и 4 г горной породы перемешивают, добавляя 5 см³ спирта, в агатовой ступке Смесь сушат, получают смесь, содержащую 2 % окиси иттрия — основной образец $ОС_{01}$.

При смешивании $ОС_{01}$ и горной породы в соотношении 1:1 получают $ОС_{02}$ с 0,5 %-ной массовой долей окиси иттрия.

3.3. **Проведение анализа**

3.3.1. Настраивают канал на некогерентно рассеянную характеристическую линию серебра (канал сравнения) $AgK_{\alpha} = 0{,}584 \cdot 10^{-1}$ нм.

Ширину выходной щели устанавливают равной 0,4 мм.

Режим работы трубки: 40 кВ и 40 μА. Пробу засыпают в кювету, поверхность пробы заглаживают стеклом.

Кювету с пробой помещают в прободержатель, который вставляют под бериллиевое окно рентгеновской трубки.

Сначала замеряют интенсивности на излучателях: окиси алюминия и меди (I_p^2), образцах сравнения $ОС_{01}$ или $ОС_{02}$ ($I_p^{об.р}$), затем на анализируемых концентратах (I_p).

Время экспозиции равно 40 с.

После замера интенсивностей рассеяния перестраивают канал на аналитическую линию $YK_{\alpha,1}$ $\lambda = 0{,}831 \cdot 10^{-1}$ нм.

Ширину выходной щели устанавливают равной 0,025 мм. Измеряют интенсивности на излучателях: окиси алюминия ($I_{ок}^1$), оки-

си меди ($I_{ан}$), образцах сравнения $ОС_{01}$ или $ОС_{02}$ ($I_{ан}^{обр}$), а также на анализируемых концентратах ($I_{ан}$).

3.4. **Обработка результатов**

3.4.1. Массовую долю окиси иттрия (X) в пересчете на сухое вещество в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{I_{ан} - I_{ан}^{0}}{(I_{р} - I_{р}^{0}) \cdot K^{обр}},$$

где

$$I_{ан}^{0} = I_{ан}^{2} - K^{1} \cdot I_{р}^{2}; \quad K^{1} = \frac{I_{ан}^{1} - I_{ан}^{2}}{I_{р}^{1} - I_{р}^{2}};$$

$$I_{р}^{0} = I_{р}^{2} \cdot K \cdot \frac{1}{\mu^{2}}; \quad K = \frac{I_{р}^{1} - I_{р}^{2}}{\frac{1}{\mu_{1}} - \frac{1}{\mu_{2}}};$$

μ_1, μ_2 — массовые коэффициенты поглощения соответственно для окиси алюминия и окиси меди.

$$\frac{1}{\mu_1} = 0{,}16; \qquad \frac{1}{\mu_2} = 0{,}015;$$

$$K^{об} = \frac{I_{ан}^{обр} - I_{ан}^{0}}{I_{р}^{обр} - I_{р}^{0}} : C^{обр},$$

где $C^{обр}$ — массовая доля окиси иттрия в образце сравнения, %.

3.4.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать величин, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля окиси иттрия, %	Допускаемое расхождение, %
1,00	0,09
2,00	0,16
3,00	0,20

3.4.1; 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ ИТТРИЯ

Метод основан на возбуждении спектров анализируемого концентрата в дуге переменного тока и регистрации их с помощью спектрографа.

4.1. **Аппаратура, материалы и реактивы**

Весы аналитические.

Весы технические.

Весы торсионные.

Спектрограф дифракционный ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм и трехлинзовой системой освещения.

Генератор дуговой типа ДГ-2 или аналогичный с дополнительным реостатом, обеспечивающий силу тока не менее 20А;

Микрофотометр не регистрирующий типа МФ-2 или аналогичный;

Станок для заточки графитовых электродов.

Пек каменноугольный, измельченный и прошедший через сито 0,074 мм.

Ослабитель трехступенчатый с заклеенной ступенькой, у которой пропускание близко к 10 %.

Шкаф сушильный с терморегулятором, обеспечивающий температуру до 200 °С.

Угли спектральные С-3.

Электроды, выточенные из спектральных углей С-3, диаметром 6 мм, с кратером глубиной 5 мм и диаметром 2,5 мм.

Электроды, выточенные из спектральных углей С-3, диаметром 6 мм, заточенные на конус с углом при вершине 30—40°.

Порошок угольный, полученный из спектральных углей С-3, прошедший через сито 0,074 мм.

Фотопластинки спектральные типа 1 размером 9×12 см или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий в спектре.

Ступка яшмовая.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Иттрия окись с массовой долей основного вещества — окиси иттрия (III) — не менее 99,9 %.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76.

Эрбия окись с массовой долей основного вещества — окиси эрбия (III) не менее 99,9 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Метол (пара-метиламинофенолсульфат) по ГОСТ 25664—71.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195—77.

Гидрохинон по ГОСТ 19627—74.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Калий бромистый по ГОСТ 4160—74.

Проявитель готовят следующим образом: смешивают растворы А и Б в соотношении 1:1 перед проявлением фотопластинки. Раствор А состоит из последовательно растворенных: 2,3 г метола, 55 г сернистокислого натрия безводного, воды до 1000 см³. Раствор Б состоит из последовательно растворенных: 42 г углекислого натрия, 7 г бромистого калия, воды до 1000 см³.

Фиксаж готовят следующим образом: 250 г серноватистокислого натрия, 25 г сернистокислого натрия безводного, 50 см³ серной кислоты, разбавленной 1:9, последовательно растворяют в 700—800 см³ воды и доводят объем раствора водой до 1000 см³.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. **Подготовка к анализу**

4.2.1. Приготовление образцов сравнения

Головной образец 1 (ГОС-1) готовят смешиванием 1 г окиси иттрия и 9 г фтористого натрия при тщательном перемешивании в яшмовой ступке в присутствии 2—3 см³ спирта до полного испарения спирта.

2 г головного образца 1 (ГОС-1) и 18 г фтористого натрия смешивают в яшмовой ступке в присутствии 4—5 см³ спирта. Смесь сушат в сушильном шкафу и получают головной образец 2 (ГОС-2). Последовательным разбавлением головного образца 2 (ГОС-2), содержащего 1 % окиси иттрия, фтористым натрием получают образцы сравнения ОС1—ОС6.

Массовые доли окиси иттрия в ОС1—ОС6 и вводимые в смесь навески фтористого натрия указаны в табл. 4.

Таблица 4

Обозначение образца сравнения	Массовая доля окиси иттрия, %	Масса навесок, г	
		фтористого натрия	разбавляемого образца
ОС1	0,5	5	5 (ГОС-2)
ОС2	0,3	7	3 (ГОС-2)
ОС3	0,2	8	2 (ГОС-2)
ОС4	0,1	18	2 (ГОС-2)
ОС5	0,05	5	5 (ОС4)
ОС6	0,03	7	3 (ОС4)

Указанные в табл. 4 навески фтористого натрия и разбавляемого образца сравнения помещают в ступку и тщательно перемешивают в течение 20 мин в присутствии спирта.

4.2.2. Приготовление буферной смеси

4.2.2.1. Основу для буферной смеси готовят смешиванием 60 г

каменноугольного пека и 150 г угольного порошка в фарфоровой ступке с 50—60 см³ ацетона. Ацетон добавляют до образования пульпообразной массы. Перемешивание производят до полного испарения ацетона. Смесь сушат в сушильном шкафу в течение 2 ч.

4.2.2.2. 2 г окиси эрбия смешивают в фарфоровой ступке с 8 г основы для буферной смеси (см. п. 4.2.2.1) с ацетоном в течение 20 мин. К полученной смеси добавляют 90 г основы для буферной смеси и 25—30 см³ ацетона и повторяют перемешивание. Затем добавляют еще 100 г основы и 25—30 см³ ацетона и снова перемешивают в течение 20 мин. Полученную таким образом буферную смесь, содержащую 1 % окиси эрбия, сушат в сушильном шкафу, переносят в плотно закрывающиеся банки и используют при проведении анализов.

4.2.3. Построение градуировочного графика

Два исполнителя смешивают по 150 мг буферной смеси и 150 мг каждого из образцов сравнения ОСЗ—ОС6 в отдельных стаканчиках на электромеханической мешалке. Полученную в каждом стакане смесь набивают в кратеры четырех электродов и сжигают в дуге переменного тока. Верхний электрод заточен на конус, нижний — с кратером. Сила тока дуги 18—20 А. Время «холостого» горения — 15 с, экспозиция — 60 с на каждый электрод. Производят экспонирование спектров двух электродов на одно и то же место фотопластинки через трехступенчатый ослабитель. Ширина щели спектрографа типа ДФС 13—0,025 мм. Индекс шкалы длин волн спектрографа устанавливают таким образом, чтобы участок спектра около 320 нм оказался в середине спектрограммы. Промежуточная диафрагма — 3,2 мм. Каждый исполнитель фотографирует на индивидуальной фотопластинке.

Экспонированную фотопластинку проявляют, фиксируют, промывают в течение 15 мин в проточной воде, споласкивают водой и сушат. По спектрам, полученным на фотопластинке, определяют коэффициент контрастности. Для этого измеряют плотности почернения двух ступенек в одном из спектров для пяти линий, расположенных в интервале длин волн 319—324 нм и имеющих нормальные почернения. Вычисляют величины $\Delta S = S_1 - S_2$ и по ним рассчитывают коэффициенты контрастности (γ) по формуле

$$\gamma = \frac{\Delta S}{100 \lg \frac{T_1}{T_2}},$$

где T_1 и T_2 — пропускание ступенек трехступенчатого ослабителя, %.

Если $T_1 = 100$ % и $T_2 = 50$ %, формула приобретает вид

$$\gamma = \frac{\Delta S}{30}.$$

По полученным пяти значениям коэффициента контрастности находят его среднее арифметическое значение.

В спектрах образцов сравнения ОС3 — ОС6 измеряют плотность почернения для аналитической линии иттрия 319,5 нм и линии сравнения эрбия 322,0 нм. Вычисляют разности почернений ΔS аналитической линии и линии сравнения. Находят среднее значение разности почернений по двум параллельным спектрам для каждого образца сравнения и вычисляют величину $\frac{\Delta \overline{S}_1}{\gamma_1}$ для каждой фотопластинки, где $\Delta \overline{S}_1$ — среднее арифметическое значение разности почернений на 1-й фотопластинке; γ_1 — среднее арифметическое значение коэффициента контрастности 1-й фотопластинки.

Эту же процедуру повторяют для 2-й фотопластинки, т. е. вычисляют величину $\frac{\Delta \overline{S}_2}{\gamma_2}$. Далее находят среднее арифметическое значение величин $\frac{\Delta \overline{S}_1}{\gamma_1}$ и $\frac{\Delta \overline{S}_2}{\gamma_2}$, т. е. $\frac{\Delta \overline{S}}{\gamma}$.

Градуировочный график строят в координатах $\frac{\Delta \overline{S}}{\gamma}$, lgC, где C — массовая доля окиси иттрия (в %) в образцах сравнения, умноженная на величину коэффициента разбавления проб, т. е. на 20.

При приготовлении новой порции буферной смеси или при переходе на новую партию фотопластинок построение градуировочного графика повторяют вновь.

4.3. **Проведение анализа**

4.3.1. Навеску пробы массой 20 мг и 380 мг фтористого натрия перемешивают в течение 4 мин на электромеханической мешалке.

150 мг полученной смеси и 150 мг буферной смеси высыпают в один стаканчик для смешивания и повторяют процесс перемешивания.

Заполняют полученными смесями кратеры четырех электродов, которые сжигают в дуге переменного тока. Верхний электрод заточен на конус, нижний — с кратером. Сила тока дуги 18—20 А. Время «холостого» горения — 15 с, экспозиция — 60 с.

Спектры от двух электродов через трехступенчатый ослабитель экспонируют на одно и то же место фотопластинки. Шири-

на щели спектрографа 0,025 мм. Индекс шкалы спектрографа устанавливают на 320 нм.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. По полученным спектрограммам определяют коэффициент контрастности γ по п. 4.2.3.

Измеряют величины плотности почернений аналитической линии иттрия 319,5 нм и линии сравнения эрбия 322,0 нм. Вычисляют соответствующие разности почернений для двух спектров ΔS_1 и ΔS_2, находят среднее значений разности почернений ΔS и величину $\frac{\Delta S}{\gamma}$. По значению $\frac{\Delta S}{\gamma}$ находят массовую долю окиси иттрия в концентрате C_1. Полученное значение C_1 есть результат единичного определения.

4.4.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать величин, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля окиси иттрия, %	Допускаемое расхождение, %
1,00	0,18
2,00	0,30
3,00	0,40

(Измененная редакция, Изм. № 1).

gost.e-ecolog.ru