МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы
Инструкция № 182-С

# ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В ЦИРКОНАХ

Москва
1981

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция №182-С

*Согласовано*
*Зам. начальника*
*Технического управления*
*Мингео СССР*
*И.И.Малков*

# СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ И В ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ ЦИРКОНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1981

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. инструкция № 182-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 34 от 16.III.79 г.)

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции спектральных методов О.Д.Ставров

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 182-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам /протокол № 34 от 16.III.79 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с I февраля 1981 г.

# СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ В ЦИРКОНАХ И В ДРУГИХ МИНЕРАЛАХ ЦИРКОНИЯ x)

## Сущность метода

Содержание элементов-примесей в цирконах и соотношение некоторых из них в каждом конкретном случае могут быть различными; эти показатели чрезвычайно важны для решения ряда генетических вопросов, в частности, для определения формационной принадлежности месторождений. Кроме того, некоторые компоненты при их повышенных содержаниях могут попутно извлекаться.

Методика определения редких элементов-примесей в минералах циркония, разработанная Л.Г.Логиновой и М.М.Малашкиной, позволяет определять содержание индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория, скандия, ниобия, тантала, бериллия, гафния и отношение содержаний циркония и гафния.

Методика заключается в испарении анализируемой пробы в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в электрической дуге, регистрации интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим путем, измерении интенсивности этих линий фотометрированием их почернений и определении содержаний элементов по градуировочным графикам, построенным с помощью эталонных образцов.

---

x) Внесено в НСАМ лабораторией спектрального анализа ИМГРЭ.

Фториды определяемых элементов представляют собой сравнительно легко летучие вещества. Это их свойство используется в методике для повышения чувствительности определений и получения правильных результатов при анализе различных минералов циркония. Чтобы получить фториды определяемых элементов, пробу загружают в канале угольного электрода с буферной смесью[I]. Предварительно на дно канала электрода помещают смесь фторопласта с равным количеством графитового порошка; остальные компоненты смешивают с пробой и помещают в тот же электрод[x)]. При загорании в кратере угольного электрода протекают реакции фторирования предварительно восстановленных до металла редкоземельных элементов, иттрия, скандия, бериллия и некоторых других, присутствующих в пробе.

Борный ангидрид, фтористый литий, микроклин и кварц /или нефелинит/ снижают температуру, необходимую для вскрытия минералов. Фторопласт-4 и фторид лития обеспечивают фторирование редких элементов, восстановленных в процессе загорания угольного порошка до металла. Литий, барий, а также щелочные элементы, содержащиеся в микроклине, стабилизируют условия испарения элементов и температуру плазмы дуги, а следовательно, и условия возбуждения спектров.

Угольный порошок не только восстанавливает окислы определяемых элементов до металла, но также препятствует оплавлению пробы в крупные капли, что обеспечивает достаточно равномерное и интенсивное поступление элементов в плазму электрической дуги.

В методике используется фракционированное испарение пробы из анода дуги постоянного тока. В процессе испарения пробы на фотопластинке получают две спектрограммы, каждая из которых экспонируется I,5 минуты.

За первые I,5 минуты /I экспозиция/ полностью испаряются все I4 редкоземельных элементов, иттрий, скандий и бериллий. Кроме определяемых элементов за это время полностью испаряются кремний, алюминий, железо, кальций, магний, марга-

x) Общее количество добавляемых к пробе веществ[I] состоит из 40,0-42,0% из графитового порошка, из 20,0-22,0% из фторида лития, из I9,0-22,0% из фторопласта-4, из 3,5-4,5% из микроклина, из 3,5-4,5% из борного ангидрида, из 2,0-3,0% из карбоната бария и из 6,5-7,5% из [illegible].

ний и халькофильные элементы[x]; торий и гафний испаряются не полностью. Поэтому их линии, хотя и более слабые, наблюдаются и в спектре II экспозиции.

При содержании ниобия и тантала менее 0,25% их линии появляются только в спектре II экспозиции. При больших содержаниях этих элементов их линии появляются также и в спектре I экспозиции.

Скорость испарения основных компонентов циркона – кремния и циркония– резко различна. Кремний полностью испаряется за первые 45 сек; испарение циркония распределяется приблизительно равномерно в обеих экспозициях. Фон спектра I экспозиции интенсивнее, чем фон II экспозиции, что обусловлено интенсивным испарением основной массы пробы в I экспозиции.

Источником возбуждения спектров служит угольная дуга постоянного тока силой 18 А.

Так как определяемые элементы и цирконий /элемент основы/ обладают очень сложными многолинейными спектрами, для анализа необходим дифракционный спектрограф с обратной дисперсией не хуже, чем 0,4 нм/мм. Наиболее чувствительные линии определяемых элементов расположены в областях спектра 260–360 нм и 420–470 нм. Чтобы использовать эти линии, спектр каждой анализируемой пробы и каждого эталонного образца фотографируют дважды или трижды в разных областях спектра.

Содержания определяемых элементов находят по методу трех эталонов по абсолютной интенсивности линий /с учетом фона спектра/; градуировочные графики строят в координатах $[\lg J_л ; \lg C]$.

Эталонными образцами служат смеси чистых окислов, которые вводят в расчетных количествах в искусственную смесь, имитирующую по составу циркон.

Методика предназначена для определения La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Th, Sc, Be, Ta, Nb, Hf и отношения Zr/Hf в цирконах и в других минералах циркония.

[x] Эти элементы также могут быть определены, хотя в инструкции это не предусмотрено.

Нижний предел определяемых содержаний для большей части элементов составляет $10^{-3}$-$10^{-2}$%. Пределы определяемых содержаний для каждого элемента указаны в табл.7. Минералы, содержание более указанных в табл.7 количеств примесей /например, метамиктные цирконы/, предварительно разбавляют в три-четыре раза.

Погрешность определения бериллия, лютеция и тантала укладывается в допустимые расхождения /табл.I/. Погрешность определения тория укладывается в удвоенные допустимые расхождения /табл.I/. В приложении к инструкции по внутрилабораторному контролю[8] отсутствуют допустимые расхождения для отдельных РЗЭ, иттрия, скандия и гафния. Поэтому в табл.I приведены расхождения между повторными определениями РЗЭ, иттрия, скандия и гафния, полученные по опыту работы лаборатории спектрального анализа ВИТР. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения, и их используют при внутрилабораторном контроле воспроизводимости.

В табл.I даны также расхождения /по опыту работы/ для определения отношения содержаний циркония и гафния.

Методика опробована при анализе цирконов, пиролитов, эвдиалитов, катаплеитов и других минералов циркония. Методика находит широкое применение при геохимических исследованиях[5,6].

## Реактивы и материалы

1. Кислота соляная х.ч., разбавленная I:I.
2. Барий углекислый х.ч.
3. Литий фтористый х.ч.
4. Борный ангидрид х.ч.
5. Двуокись кремния кристаллическая ос.ч. -I2-4.
6. Двуокись тория х.ч.
7. Двуокись циркония ос.ч. обезгафненная /содержащая менее 0,005% $HfO_2$ /.
8. Окись бериллия х.ч., ос.ч.-I2-2 или ч.
9. Окислы гафния, иттрия, скандия и редкоземельных элементов /лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия,

Таблица I

Допустимые расхождения /$Д_{доп}$/[6], расхождения по данным авторов /$Д_{эксп}$/ и запас точности / $Z = Д_{доп}/Д_{эксп}$/

| Содержание % смыслов | La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Tm, Lu, Y, Sc, Hf | | Ce, Nd, Pr, Ho, Tb | Th | | | Be | | | Nb | | | Ta | | | Zn/Hf |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $Д_{эксп}$ отн.% | $Д_{эксп}$ отн.% | $Д_{доп}$ | $Д_{эксп}$ x) | Z | $Д_{доп}$ | $Д_{эксп}$ | Z | $Д_{доп}$ | $Д_{эксп}$ | Z | $Д_{доп}$ | $Д_{эксп}$ | Z | $Д_{эксп}$ |
| I -I,99 | | 36 | 40 | – | – | – | – | – | – | 2I | 20 | I,05 | – | – | – | 30 |
| 0,5 - 0,99 | | 39 | 45 | – | – | – | – | – | – | 26 | 23,5 | I,I | – | – | – | 33 |
| 0,2 - 0,499 | | 42 | 50 | – | – | – | – | – | – | 3I | 26 | I,I | 24 | 30 | 0,8 | 40 |
| 0,I - 0,I99 | | 48 | 53 | I7 | 39 | 0,44 | – | – | – | 37 | 33 | I,I | 32 | 30 | I,I | 47 |
| 0,05 - 0,099 | | 5I | 58 | 2I | 39 | 0,54 | – | – | – | 45 | 38 | I,2 | 40 | 45 | 0,9 | 54 |
| 0,02 - 0,049 | | 55 | 64 | 26 | 39 | 0,67 | – | – | – | 53 | 45 | I,2 | – | – | – | 6I |
| 0,0I - 0,0I9 | | 62 | 70 | 33 | 39 | 0,8 | 56 | 54 | I,0 | 62 | 53 | I,2 | – | – | – | 70 |
| 0,005 - 0,0099 | | 66 | 75 | – | – | – | 75 | 54 | I,4 | – | – | – | – | – | – | – |
| 0,002 - 0,0049 | | 7I | – | – | – | – | 83 | 54 | I,5 | – | – | – | – | – | – | – |
| 0,00I - 0,00I9 | | 78 | – | – | – | – | 83 | 54 | I,5 | – | – | – | – | – | – | – |
| 0,0005 - 0,0009 | | 83 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |

x) Расхождения для содержаний $ThO_2$ в интервале от 0,2 до 2,0% превышают удвоенные допустимые расхождения.

иттербия, лютеция/. Окислы должны содержать не менее 99,5-99,9% основного вещества.

10. Пятиокись ниобия ос.ч.-7-3, содержащая менее 0,005% $Ta_2O_5$.

11. Пятиокись тантала х.ч., ос.ч.-7-3 или ч.

12. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-51 или СТУ-57-227-64 для приготовления смесей /расход спирта 10 мл на 1 г смеси/.

13. Графит высокой чистоты ос.ч.-7-4 /порошок/. Порошок дополнительно истирают в эксцентриковой мельнице.

14. Кварц /или мариаллит/ и микроклин, не содержащие определяемых элементов.

15. Фторопласт-4 /ф-4/.

16. Электроды угольные ос.ч.-7-4 или ос.ч.-7-3.

17. Фотопластинки СП-II, "Микро" или "ЭС" чувствительностью 10-22 ед. ГОСТа, размером 9х24 см.

18. Фотореактивы для обработки фотопластинок.

## Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 штр/мм или СТЭ-1 [x)].

2. Диафрагма с тремя вырезами, расположенными ступенчато, высотой 1 мм каждый /диафрагму устанавливают на щель спектрографа/.

3. Выпрямитель тока полупроводниковый на 170-250 В, мощностью 4-5 кВ или другой марки.

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и электроблокировкой, например из комплекта "АС".

5. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока до 25 А.

6. Микрофотометр МФ-2 или другой марки.

7. Спектропроектор СПП-2 или другой марки.

8. Расчетная доска для перехода от почернений спектральных линий к интенсивности со шкалой поправок на величину фона [9].

---

x) При использовании СТЭ-1 вся аналитическая область спектра фотографируется за один прием.

9. Весы аналитические ВЛА-200 или другой марки.

I0. Весы торсионные ВТ-20 и ВТ-500 /или ВТ-I000/.

II. Станок и фрезы для заточки электродов.

I2. Ступки агатовые или яшмовые диаметром 60 и I00 мм.

I3. Шкаф сушильный на I05–II0°С.

I4. Паровая эксцентриковая мельница[7] для измельчения проб до крупности, при которой размер основной массы частиц составляет 20–30 мкм.

I5. Муфельная печь на I200°С, например КО–I4.

I6. Тигли фарфоровые № 3 /низкие/.

## Приготовление эталонных образцов и буферной смеси

### I. Подготовка исходных веществ

Кварц или кварцалит. Чистые кристаллы кварца или кварцалита /песок/ без видимых включений других минералов нагревают в муфельной печи до I200°С и после остывания истирают порциями в эксцентриковой паровой мельнице до состояния пудры/ размер основной массы частиц 20–30 мкм/. Порошок дважды промывают соляной кислотой I:I, затем декантацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при I05–II0°С. Порошок помещают в ступку, добавляют спирт и тщательно перемешивают пестиком, пока спирт не испарится. Для удаления остатков спирта порошок сушат в сушильном шкафу при I05–II0°С. Порошок не должен содержать определяемых элементов. О его чистоте судят по результатам полуколичественного спектрального анализа: порошок смешивают в отношении I:I с буферной смесью, помещают в угольный электрод, испаряют в электрической дуге и фотографируют спектр. На полученной спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

Двуокись кремния. Кристаллы двуокиси кремния прокаливают в муфельной печи при 900°С в течение 2–3 часов. Остывшие кристаллы измельчают, перемешивают порошок и проверяют его на чистоту как при подготовке порошка кварца. Двуокись кремния используют в отсутствие чистых кварца или кварцалита.

Микроклин. Чистые кристаллы микроклина без видимых включений

других минералов прокаливают, измельчают и проверяют на чистоту так же, как порошок кварца.

## 2. Приготовление основы для эталонных образцов

Эталонные образцы/порошки/ готовят на основе искусственной смеси, имитирующей по составу циркон. Для приготовления 100 г основы отвешивают на аналитических весах 67,0 г двуокиси циркония и 33,0 г кварца / маршаллита или двуокиси кремния/. Смесь тщательно перемешивают в ступке, добавляя спирт, затем прокаливают при 800°С и проверяют на чистоту, как описано выше. Смесь содержит 67,0% $ZrO_2$ и 33,0% $SiO_2$.

## 3. Приготовление буферной смеси

Для приготовления 100 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта 7,5 г микроклина, 6,5 г борного ангидрида и 4,0 г углекислого бария. Прибавляют 36,0 г фтористого лития и 11,0 г кварца /маршаллита или двуокиси кремния/ и снова тщательно истирают со спиртом. Добавляют 35,0 г графитового порошка и еще раз истирают со спиртом. Для удаления остатков спирта смесь высушивают в течение 30 минут в сушильном шкафу при 105-110°С. Буферная смесь не должна содержать определяемых элементов. О ее чистоте судят по данным полуколичественного спектрального анализа: на спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии определяемых элементов.

## 4. Приготовление смеси графитового порошка с фторопластом

Смешивают равные количества компонентов. Для приготовления 1 г смеси тщательно смешивают в ступке 0,5 г угольного порошка и 0,5 г фторопласта-4.

## 5. Приготовление смеси окислов определяемых элементов

Для приготовления смеси окислов определяемых элементов берут на аналитических весах навески окислов, указанные в табл. 2.

Все окислы кроме окиси лантана предварительно прокаливают в муфельной печи в фарфоровых тиглях при 800°С до постоянного веса. Окись лантана прокаливают в платиновой чашке при 600°С, так как при прокаливании в фарфоровом

Таблица 2

Смесь окислов определяемых элементов для приготовления I эталонного образца

| №№ пп | Определяемый элемент /оксид/ | Навеска окисла г | Содержание окисла в смеси % |
|---|---|---|---|
| I | $La_2O_3$ | 0,75 | 7,2I |
| 2 | $CeO_2$ | I,50 | I4,43 |
| 3 | $Pr_2O_3$ | 0,50 | 4,80 |
| 4 | $Nd_2O_3$ | 0,75 | 7,2I |
| 5 | $Sm_2O_3$ | 0,50 | 4,80 |
| 6 | $Eu_2O_3$ | 0,25 | 2,40 |
| 7 | $Gd_2O_3$ | 0,75 | 7,2I |
| 8 | $Tb_2O_3$ | 0,20 | I,93 |
| 9 | $Dy_2O_3$ | 0,25 | 2,40 |
| I0 | $Ho_2O_3$ | 0,20 | I,93 |
| II | $Er_2O_3$ | 0,25 | 2,40 |
| I2 | $Tm_2O_3$ | 0,20 | I,93 |
| I3 | $Yb_2O_3$ | 0,20 | I,93 |
| I4 | $Lu_2O_3$ | 0,20 | I,93 |
| I5 | $Y_2O_3$ | I,00 | 9,62 |
| I6 | $ThO_2$ | I,00 | 9,62 |
| I7 | $Sc_2O_3$ | 0,I0 | 0,96 |
| I8 | $Nb_2O_5$ | 0,50 | 4,80 |
| I9 | $Ta_2O_5$ | 0,50 | 4,80 |
| 20 | $HfO_2$ | 0,75 | 7,2I |
| 2I | BeO | 0,05 | 0,48 |
| | Сумма окислов | I0,40 | I00% |

тигле окись лантана может сплавляться с глазурью тигля. Тигли к чашку с прокаленными навесками охлаждают в эксикаторе. При смешивании окислов прежде всего отвешивают окись лантана, так как она очень гигроскопична. Во избежание случайных ошибок показание весов при каждом взвешивании проверяют другой экспертом.

Навески окислов сразу же помещают в агатовую ступку, добавляют спирт и тщательно растирают до полного их перемеши-

ния. Истирание со спиртом повторяют еще два-три раза. В общей сложности смесь истирают в течение 2-3 часов. Остатки спирта удаляют, высушивая смесь в сушильном шкафу при 105-110°С.

### 6. Приготовление эталонных образцов

Для приготовления 1,0 г эталонного образца I отвешивают на аналитических весах 0,208 г смеси окислов и 0,792 г основы, помещают в агатовую ступку и тщательно истирают, как описано выше, добавляя два-три раза спирт. Получают 1,0 г эталонного образца I, содержание определяемых элементов в котором дано в табл.3.

Далее таким же образом смешивают 0,500 г эталонного образца I и 0,500 г основы и получают 1,0 г эталонного образца II.

Поступая таким же образом, получают две серии эталонных образцов, содержание определяемых элементов в которых дано в табл. 3.

Чтобы учесть наложение на аналитические линии полос фона, а также других мешающих полос и линий веществ, входящих в основу и в буферную смесь, используют в качестве холостой пробы основу для эталонов.

Каждый эталонный образец и холостую пробу смешивают в весовом отношении 1:1 с буферной смесью и тщательно истирают с добавлением спирта.

Иногда содержание РЗЭ, иттрия, тория и скандия в анализируемых пробах требуется выразить в расчете не на окислы, а на металл . В этом случае пользуются коэффициентами пересчета /табл.4/. Чтобы не делать таких пересчетов, содержания определяемых элементов в эталонных образцах можно выразить сразу в расчете на металл. В табл.4 даны содержания каждого определяемого элемента в эталонном образце I в расчете на металл и на окисел.

Приготовленные эталонные образцы используют также при определении отношения циркония / $C_{ZrO_2}$ / и гафния /$C_{HfO_2}$/ в пробах. Отношение $C_{ZrO_2}/C_{HfO_2}$ в эталонных образцах рассчитывают, как указано в табл.5.

## Содержание определяемых элементов в эталонных образцах

| № пп | Оксиды | Содержание в эталонных образцах, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I | II | III | IУ | У | УI | УII | УIII | IX |
| I | $Lu_2O_3$ | I,50 | 0,75 | 0,38 | 0,I9 | 0,095 | 0,048 | 0,024 | 0,0I2 | 0,006 |
| 2 | $CeO_2$ | 3,00 | I,50 | 0,75 | 0,38 | 0,I9 | 0,095 | 0,048 | 0,024 | 0,0I2 |
| 3 | $Pr_2O_3$ | I,00 | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 |
| 4 | $Nd_2O_3$ | I,50 | 0,75 | 0,38 | 0,I9 | 0,095 | 0,048 | 0,024 | 0,0I2 | 0,006 |
| 5 | $Sm_2O_3$ | I,00 | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 |
| 6 | $Dy_2O_3$ | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
| 7 | $Gd_2O_3$ | I,50 | 0,75 | 0,38 | 0,I9 | 0,095 | 0,048 | 0,024 | 0,0I2 | 0,006 |
| 8 | $Tb_2O_3$ | 0,40 | 0,20 | 0,I0 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,063 | 0,0032 | 0,00I6 |
| 9 | $Dy_2O_3$ | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
| I0 | $Ho_2O_3$ | 0,40 | 0,20 | 0,I0 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,0063 | 0,0032 | 0,00I6 |
| II | $Er_2O_3$ | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 | 0,002 |
| I2 | $Tm_2O_3$ | 0,40 | 0,20 | 0,I0 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,0063 | 0,0032 | 0,00I6 |
| I3 | $Yb_2O_3$ | 0,40 | 0,20 | 0,I0 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,0063 | 0,0032 | 0,00I6 |
| I4 | $Lu_2O_3$ | 0,40 | 0,20 | 0,I0 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,0063 | 0,0032 | 0,00I6 |
| I5 | $Y_2O_3$ | 2,00 | I,00 | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 |
| I6 | $ThO_2$ | 2,00 | I,00 | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 |
| I7 | $Sc_2O_3$ | 0,20 | 0,I0 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,0063 | 0,0032 | 0,00I6 | 0,0008 |
| I8 | $Nb_2O_5$ | I,00 | 0,50 | 0,25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 |
| I9 | $Ta_2O_5$ | I,00 | 0,50 | 0.25 | 0,I25 | 0,063 | 0,032 | 0,0I6 | 0,008 | 0,004 |
| 20 | $HfO_2$ | I,50 | 0,75 | 0,38 | 0,I9 | 0,095 | 0,048 | 0,024 | 0,0I2 | 0,006 |
| 2I | MnO | 0,I00 | 0,050 | 0,025 | 0,0I25 | 0,0063 | 0,0032 | 0,00I6 | 0,0008 | 0,0004 |
| | Сумма | 20,80 | I0,40 | 5,20 | 2,60 | I,30 | 0,650 | 0,325 | 0,I625 | 0,08I25 |

Таблица 4

Коэффициенты пересчета от окисла на металл и содержание определяемых элементов в эталонном образце I в расчете на окисел и на металл

| №№ пп | Определяемый элемент /окисел/ | Коэффициент пересчета от окисла на металл | Содержание, %, в расчете | |
|---|---|---|---|---|
| | | | на окисел | на металл |
| I | $La_2O_3$ | 0,853 | I,50 | I,28 |
| 2 | $CeO_2$ | 0,8I4 | 3,00 | 2,44 |
| 3 | $Pr_2O_3$ | 0,849 | I,00 | 0,85 |
| 4 | $Nd_2O_3$ | 0,857 | I,50 | I,286 |
| 5 | $Sm_2O_3$ | 0,862 | I,00 | 0,862 |
| 6 | $Eu_2O_3$ | 0,863 | 0,50 | 0,432 |
| 7 | $Gd_2O_3$ | 0,868 | I,50 | I,302 |
| 8 | $Tb_2O_3$ | 0,869 | 0,40 | 0,346 |
| 9 | $Dy_2O_3$ | 0,87I | 0,50 | 0,438 |
| I0 | $Ho_2O_3$ | 0,873 | 0,40 | 0,349 |
| II | $Er_2O_3$ | 0,874 | 0,50 | 0,437 |
| I2 | $Tm_2O_3$ | 0,876 | 0,40 | 0,350 |
| I3 | $Yb_2O_3$ | 0,878 | 0,40 | 0,35I |
| I4 | $Lu_2O_3$ | 0,879 | 0,40 | 0,352 |
| I5 | $Y_2O_3$ | 0,787 | 2,00 | I,575 |
| I6 | $ThO_2$ | 0,879 | 2,00 | I,758 |
| I7 | $Sc_2O_3$ | 0,652 | 0,20 | 0,I30 |
| I8 | $Nb_2O_5$ | 0,699 | I,00 | 0,699 |
| I9 | $Ta_2O_5$ | 0,819 | I,00 | 0,8I9 |
| 20 | $HfO_2$ | 0,848 | I,50 | I,272 |
| 2I | BeO | 0,360 | 0,I00 | 0,036 |

Таблица 5

Расчет отношения содержаний циркония и гафния в эталонных образцах /состав образцов показан в табл.3/

| № эталонного образца | Суммарное содержание определяемых элементов, % | Содержание основы % | Содержание $ZrO_2$ % | Содержание $HfO_2$ % | Отношение содержаний $ZrO_2$ и $HfO_2$ |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 20,8 | 79,2 | 47,52 | I,5 | 47,52:I,5 ≈ 32 |
| II | I0,4 | 89,6 | 53,76 | 0,75 | 53,76:0,75 ≈ 72 |
| III | 5,2 | 94,8 | 56,88 | 0,375 | 56,88:0,375 ≈ I52 |
| IУ | 2,6 | 97,4 | 58,44 | 0,I875 | 58,44:0,I875 ≈ 3I2 |
| У | I,3 | 98,7 | 59,22 | 0,0937 | 59,22:0,0937 ≈ 632 |
| УI | 0,65 | 99,35 | 59,6I | 0,0468 | 59,6I:0,0468 ≈ I274 |
| УII | 0,325 | 99,675 | 59,805 | 0,0234 | 59,805:0,0234 ≈ 2556 |
| УIII | 0,I625 | 99,8375 | 59,90 | 0,0II7 | 59,90 :0,0II7 ≈ 5I20 |

## Ход анализа[x)]

### I. Подготовка пробы

Навеску пробы приблизительно 0,I г крупностью – 200 меш помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 300°С в течение часа. Остывший в эксикаторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокаливания.

Прокаленную пробу истирают в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пудры.

Навеску 0,050 г подготовленной пробы тщательно смешивают с добавлением спирта в ступке с равным количеством буферной смеси и высушивают в сушильном шкафу при I05–II0°С в течение 30 мин.

Для испарения порошков используют угольные электроды следующих размеров: диаметр электрода – 4,0 мм; диаметр канала – 3,0 мм; глубина канала – 7,0 мм; длина обточенной части – I0 мм.

На дно электрода помещают 5 мг смеси угольного порошка с фторопластом–4, а затем I5 мг пробы, смешанной с буферной смесью. Поверхность смеси смачивают тремя каплями 3%-ного раствора полистирола в бензоле и с помощью стержня диаметром I мм делают в пробе канал для выхода газов. Непосредственно перед экспонированием электрод с пробой высушивают в сушильном шкафу при I05–II0°С в течение 30–40 мин. Для каждой пробы и для каждого эталонного образца готовят по два /или по четыре/ таких электрода.

### 2. Порядок выполнения анализа

Сначала фотографируют спектр в области 260–360 нм, в котором расположены аналитические линии всех определяемых элементов кроме празеодима и неодима.

Пробы, в которых был определен лантан, анализируют повторно, фотографируя спектр в области 420–470 нм. При этом определяют празеодим и неодим, которые не могли быть определены в области 260–360 нм, а также повторно определяют с большей чувствительностью самарий, лантан и церий.

x) Основные условия анализа даны в табл. 6.

Таблица 6

Основные условия анализа /для спектрографа ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм/

| Аппаратура и условия получения спектра | Характеристика условий анализа | |
|---|---|---|
| Спектрограф | ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм | |
| Дисперсия | 0,4 мм/мм /I порядок/ | |
| Рабочая область спектра | I. 260–360 мм | 2. 420–470 мм |
| Ширина щели спектрографа | 0,0I мм | 0,008 мм |
| Высота отверстия в диафрагме | 2 мм | 0,8 мм |
| Освещение щели | Стандартная трехлинзовая система | |
| Источник возбуждения | Угольная дуга постоянного тока силой I8 А. /проба в аноде/ | |
| Форма и размеры электродов | Нижний электрод | Верхний электрод |
| | Диаметр кюветы – 4 мм | Усеченный конус |
| | Диаметр канала – 3 мм | Высота конуса – 8 мм |
| | Глубина канала – 7 мм | Площадка на конце конуса – I мм$^2$ |
| | Длина обточенной части – I0 мм | |
| Состав основы эталонных образцов | Смесь химических реактивов $ZrO_2$ и $SiO_2$ /или минерала/ в отношении 6,7:3,3 | |
| Состав эталонных образцов /порошков/ | Основа, имитирующая по составу циркон и содержащая окислы определяемых элементов | |
| Фторирующая смесь /5 мг/ /помещают на дно электрода/ | Угольный порошок /50%/ и фторопласт-4 /50%/ | |
| Состав буферной смеси | 36% LiF ; 35% графитового порошка; II% минералита; 7,5% микроклина; 4,0% $BaCO_3$; 6,5% $Eu_2O_3$ | |
| Соотношение пробы и буферной смеси | I:I | |
| Количество смеси, помещаемой в электрод | I5 мг | |
| Число повторных экспозиций | Четыре /по два в каждой области спектра/ | |
| Условия экспонирования спектров | Фракционированное испарение пробы /два экспозиции по I,5 мин/ | |
| Фотопластинки | СП-2 чувствительностью I5 ед. ГОСТа, размером 9х24 см | |
| Условия проявления | Проявитель Д-I9; 4 мин при 20°С; фиксаж кислый | |
| Метод определения содержаний | Метод трех эталонов | |
| Координаты градуировочного графика | $[\lg J_{\Delta};\ \lg C]$ и $\left[\lg\frac{J_{Zr}}{J_{Hf}};\ \lg\frac{C_{ZrO_2}}{C_{HfO_2}}\right]$ /с учетом фона около аналитических линий/. | |

### 3. Испарение пробы и получение спектра

Электрод с пробой /он служит анодом/ устанавливают в нижний держатель штатива. Верхним электродом служит графитовый стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм с меньшим основанием площадью 1 мм$^2$. С помощью подсветки электроды выводят на оптическую ось и устанавливают на расстоянии 3 мм друг от друга. Зажигают дуговой разряд, замыкая электроды при силе тока 8–10 А; при этом затвор спектрографа должен быть закрыт. Через 10 сек. электроды разводят на расстояние 3 мм, силу тока повышают до 18 А и открывают затвор спектрографа. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживают постоянным. Приблизительно через 1,5 мин после начала горения дуги в течение нескольких секунд наблюдается "вспышка" /усиление яркости дуги/, которая указывает на окончание испарения основной, сравнительно летучей части пробы. После прекращения "вспышки" передвигают диафрагму[x)] на второе окошко, через которое экспонируют спектр пробы до полного ее испарения /также около 1,5 мин/. Рядом с этими спектрами фотографируют /используя третье окошко диафрагмы/ спектр железа, служащий репером при расшифровке спектрограмм. Спектр железа достаточно сфотографировать на фотопластинке всего два–три раза /например, в середине и с краев фотопластинки/.

На спектрографе ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм для каждого эталонного образца и анализируемой пробы фотографируют участки спектра 260–360 нм и 420–470 нм, а с решеткой 1200 штр/мм – участки 260–300 нм, 300–360 нм и 420–470 нм.

Спектры эталонных образцов и анализируемых проб каждый раз фотографируют дважды /параллельные определения/ на двух фотопластинках, которые проявляют одновременно. Щель спектрографа освещают с помощью стандартной трехлинзовой системы. Ширину щели спектрографа и высоту отверстия в диафрагме на промежуточном конденсоре трехлинзовой осветитель-

---

x) Если передвинуть диафрагму раньше "вспышки", линии РЗЭ появятся не только в спектре I экспозиции, но и в спектре II экспозиции, что нарушит условия анализа.

ной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинок таким образом, чтобы при экспонировании спектра пробы почернение фона в области 260 нм было не менее 0,1-0,2, а в области 320-360 нм и 420-470 нм - не более 0,5-0,8. Обычно при фотографировании на фотопластинках СП-2 чувствительностью 16 ед. ГОСТа в области 260-360 нм при ширине щели спектрографа 0,01 мм такие почернения фона можно получить при высоте отверстия диафрагмы 2 мм.

Чтобы уменьшить интенсивность полос циана в области 420-470 нм, спектры обычно фотографируют при щели спектрографа шириной 0,008 мм через диафрагму с высотой отверстия 0,8 мм.

Кроме спектров проб и эталонных образцов на каждой фотопластинке фотографируют спектр железа через девятиступенчатый или трехступенчатый кварцевый ослабитель. В штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силе тока 5 А с такой же экспозицией, что и пробы. Для уменьшения количества света уменьшают высоту отверстия в диафрагме /обычно до 0,5-0,8 мм/.

Для фотографирования спектра используют фотопластинки "микро", "СП-2", типа "ЭС" и другие с достаточной чувствительностью.

Фотопластинки "СП-2" как мало контрастные проявляют в контрастном проявителе "Д-19" следующего состава: метол - 2,2 г, сульфит натрия безводный - 96,0 г, гидрохинон - 8,8 г, сода безводная - 48,0 г, калий бромистый - 5,0 г, вода - до 1 л. Продолжительность проявления - около 4 мин при 20°С.

Фотопластинки "микро", если на них сфотографирован спектр в ультрафиолетовой области, проявляют в стандартном проявителе № 1; если сфотографирован спектр в видимой области - в мягком метоловом проявителе следующего состава: метол - 3 г, сульфит натрия безводный - 15 г, сода безводная - 12 г, калий бромистый, 10%-ный раствор - 4 мл, вода - до 1 л. Продолжительность проявления - 5 мин при 20°С.

Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

4. Фотометрирование спектрограмм

После обработки фотопластинок рассматривают полученные спектрограммы и, руководствуясь табл. 7 и 8, выбирают подходящие аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия. При этом пользуются атласом[4] и таблицами[12] спектральных линий. При пользовании таблицей 7 необходимо иметь в виду следующее:

1. В графе "Примечания" приведены только основные линии, перекрывающие аналитические. Более полные сведения о перекрытиях содержатся в инструкции НСАМ № 177-С[11].

2. Среди перекрывающих линий приведены также линии, не перекрывающие аналитические, но расположенные очень близко к ним: при недостаточном внимании их можно принять за аналитические. Против таких линий в графе "Примечание" указано, что эти линии к аналитические "разрешаются".

3. Цифра, расположенная выше символа химического элемента /например, $La^9$/, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибальной шкале[4].

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них. Если почернение фона различно по обе стороны от аналитической линии, его величину измеряют слева и справа от линии и находят среднее значение.

Тонкие резкие линии фотометрируют при узкой щели микрофотометра /0,15-0,20 мм/. Линии, имеющие тонкую структуру /то есть, состоящие из нескольких компонентов/, но не разрешаемые спектрографом /гольмий, празеодим, тербий, тулий, иттрий/, или имеющие диффузный характер, фотометрируют при более широкой щели прибора /0,20-0,25 мм/. Аналитические линии эталонных образцов и анализируемых проб фотометрируют всегда при щели одной и той же ширины.

Если какая-либо аналитическая линия перекрыта полосой цианида или другой полосой, то в спектре холостой пробы фотометрируют эту полосу и фон около нее и в дальнейшем учитывают это перекрытие.

Аналитические линии тех элементов, которые полностью испаряются за I экспозицию /все элементы кроме Zr, W, Th, Ta и Nb/, фотометрируют только в спектре этой экспозиции.

Определяемые элементы и их основные

аналитические линии

| №№ пп | Определяемый элемент /в скобках потенциал ионизации его атомов эВ/[1]/ | Аналитическая линия нм | | Потенциал возбуждения эВ[1]) | Интервалы определяемых содержаний, % | Примечания |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | | 4 | 5 | 6 |
| 1. | Лантан /5,56/ | $La^9$ | II 433,376 | 2,67 | 0,006–0,4 | |
| | | $La^7$ | II 426,950 | 4,34 | 0,I –I,5 | |
| | | $La^{10}$ | II 333,759 | 3,77 | 0,006–0,2 | |
| | | $La^9$ | II 324,5I2 | 3,64 | 0,006–0,2 | |
| | | $La^7$ | II 26I,034 | 5,3I | 0,I –I,5 | В спектре II экспозиции справа[2]) линия Zr слева Hf /разрешается/ |
| 2. | Церий / ~5,6/ | $Ce^6$ | II 456,246 | 3,I9 | 0,I –0,75 | |
| | | $Ce^6$ | II 439,203 | 3,I4 | 0,2 –I,5 | |
| | | $Ce^7$ | II 423,99I | 3,40 | 0,025–0,4 | |
| | | $Ce^7$ | II 320,I7I | 4,73 | 0,04 –3,0 | В спектре II экспозиции слева линия Zr |
| 3. | Празеодим /~5,58/ | $Pr^7$ | II 440,880 | 2,8I | 0,06 –I,0 | |
| | | $Pr^8$ | II 422,298 | 2,99 | 0,0I5–0,I | |
| 4. | Неодим /~5,5/ | $Nd^5$ | II 452,240 | – | 0,I –I,5 | |
| | | $Nd^8$ | II 430,357 | 2,88 | 0,025–0,75 | В спектре II экспозиции слева линии Zr и Hf / > 3%/ |
| 5. | Самарий /5,6/ | $Sm^8$ | II 442,434 | 3,29 | 0,004–0,25 | |
| | | $Sm^7$ | II 432,902 | 3,05 | 0,03 –0,5 | |
| | | $Sm^7$ | II 336,586 | – | 0,06 –I,0 | |
| | | $Sm^6$ | II 329,58I | 3,86 | 0,06 –I,0 | |
| 6. | Европий /5,67/ | $Eu^8$ | II 272,778 | 4,54 | 0,008–0,5 | |
| 7. | Гадолиний | $Gd^{10}$ | II 335,047 | 3,84 | 0,0I –0,75 | |
| | /6,I62/ | $Gd^9$ | II 333,139 | 3,72 | 0,0I – I,5 | |
| | | $Gd^{10}$ | II 3I0,050 | 4,24 | 0,006–0,4 | |
| 8. | Тербий /6,74/ | $Tb^7$ | II 329,3I7 | – | 0,025–0,4 | |
| 9. | Диспрозий /6,20/ | $Dy^9$ | II 340,779 | 3,63 | 0,008–0,5 | В спектре II экспозиции слева линия Hf 3407,759 |
| | | $Dy^8$ | II 345,435 | 3,64 | 0,0I5–0,5 | Слева линия Ta, справа Yt |
| I0. | Гольмий /6,9/ | $Ho^9$ | II 339,903 | – | 0,0I –0,2 | На полосе CN |
| | | $Ho^8$ | II 34I,646 | – | 0,0I –0,1 | Справа линия Ac, |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 11. | Эрбий /6,20/ | $Er^{8}$ II 331,242 | 3,80 | 0,008-0,5 | |
| 12. | Тулий /6,20/ | $Tm^{10}$ II 313,388 | 3,95 | 0,006-0,4 | |
| 13. | Иттербий /6,20/ | $Yb^{12}$ II 328,937 | 3,76 | 0,0004-0,01 | |
| | | $Yb^{11}$ II 289,139 | 4,29 | 0,003-0,1 | Слева линия Ta /разрешается/ |
| | | $Yb^{9}$ II 297,059 | 4,17 | 0,006-0,4 | |
| | | $Yb^{8}$ II 266,374 | 7,32 | 0,05 -0,4 | |
| 14. | Лютеций /6,15/ | $Lu^{11}$ II 261,542 | 4,74 | 0,0015-0,05 | Мешает железо |
| | | $Lu^{10}$ II 291,139 | 6,02 | 0,003-0,? | |
| 15. | Иттрий /6,25/ | $Y^{12}$ II 437,494 | 3,24 | 0,004-0,06 | |
| | | $Y^{11}$ II 332,739 | 3,78 | 0,008-0,06 | |
| | | $Y^{9}$ II 320,323 | 3,65 | 0,015-0,25 | |
| | | $Y^{9}$ II 298,426 | 3,87 | 0,06 -2,0 | |
| 16. | Торий /~6,2/ | $Th^{8}$ II 329,174 | 4,54 | 0,05 -2,0 | |
| | | $Th^{8}$ II 287,041 | 4,55 | 0,03 -1,0 | |
| 17. | Скандий /6,25/ | $Sc^{11}$ II 336,895 | 3,44 | 0,003-0,1 | |
| | | $Sc^{10}$ II 324,990 | 3,61 | 0,01 -0,2 | |
| | | $Sc^{9}$ II 255,233 | 4,53 | 0,05 -0,2 | |
| | | $Sc^{12}$ II 424,682 | 2,98 | 0,0006-0,01 | |
| | | $Sc^{10}$ II 431,406 | 3,24 | 0,01 -0,2 | |
| 18. | Германий /9,02/ | $Ge^{11}$ II 303,042 | 3,76 | 0,002-0,03 | |
| 19. | Тантал /7,76/ | $Ta^{8}$ I 271,467 | 3,82 | 0,06 -1,0 | |
| 20. | Ниобий /6,97/ | Nb 319,498 | 3,71 | 0,04 -1,0 | |
| | | $Nb^{10}$ II 309,417 | 4,02 | 0,04 -1,0 | |
| | | $Nb^{8}$ II 292,760 | 4,25 | 0,15 -1,0 | |
| | | $Nb^{8}$ II 291,180 | 4,08 | 0,3 -2,5 | |
| 21. | Гафний /7,04/ | $Hf^{8}$ II 264,729 | 5,72 | 0,08 -1,0 | |
| | | $Hf^{9}$ II 277,336 | 5,26 | 0,02 -1,0 | Справа линия Hf 277,350 |
| | | $Hf^{8}$ II 273,860 | 5,13 | 0,015-2,5 | |
| 22. | Цирконий /6,72/ | Zr II 272,993 | - | - | |
| | | Zr II 258,340 | 4,95 | - | |
| | | Zr II 285,606 | 5,14 | - | |

x) Потенциалы даны с учетом поправки на сумму по состояниям[10].

xx) "Справа" и "слева" от аналитической линии при таком положении фотопластинки, при которой коротковолновая часть спектра находится с левой ее стороны.

Таблица 8

Химический состав важнейших минералов циркония[2]

| Минералы / Оксиды, %вес. | Циркон | Бадделеит | Эвдиалит | Эвколит | Катаплеит |
|---|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ | 32,0 | 24,0 | 46-5I | 46,7 | 42-46 |
| $ZrO_2$ | 64,0 | 44,0 | II-I5 | I2,9 | 23-3I |
| $HfO_2$ | 0,0I-I,0 | I,0-5,0 | - | - | - |
| $ThO_2$ | 0,05-0,I | 0,5-I,0 | 0,I-I,0 | - | - |
| $U_3O_8$ | 0-0,05 | 0,5-3,0 | - | - | - |
| $TR_2O_3$ | 0-0,5 | 0,5-5,0 | 0,3-7,0 | 2,5-3,0 | 0,2-0,5 |
| $Nb_2O_5+Ta_2O_5$ | - | 0,I-I,0 | 0,05-I,7 | 0,30 | - |
| $TiO_2$ | следы | | 0,I-I,5 | 0,74 | 0,I6-I,42 |
| $Al_2O_3$ | 0,0I-0,05 | 0,5-I,0 | 0-3,0 | - | 0,7-I,8 |
| $FeO+Fe_2O_3$ | 0,I-I,0 | I,0-5,0 | 0,6-7,0 | 3,5 | 0,5-3,0 |
| $CaO$ | 0-0,5 | 0,5-2,0 | II-I5 | 5,8 | 0,2-6,5 |
| $MgO$ | 0-0,5 | 0,3-I,0 | 0-0,3 | 0,24 | 0-0,30 |
| $MnO$ | - | 0,05-0,5 | 0,3-2,5 | II,0 | 0-0,03 |
| $Na_2O+K_2O$ | - | - | II-I5 | I3,0 | 4,5-I5 |
| $H_2O$ | 0-0,5 | 0,5-I0 | 0,20-3,I6 | I,80 | 7-I0 |
| $P_2O_5$ | - | 0,I-2,0 | - | - | - |

Почернения линий и почернения фона в спектрах параллельных экспозиций, полученных на двух пластинках, усредняют.

Аналитические линии Zr , Hf , Th , Ta и Nb и фон около них фотометрируют в спектрах и I и II экспозиций.

Для каждой аналитической линии получают четыре значения почернения линии и четыре значения почернения фона при измерении его с одной стороны от линии или восемь значений при измерении его с обеих сторон от линии. Значения почернений для линий усредняют, суммируя их и деля сумму на четыре. Значения почернений фона усредняют, суммируя их и деля на четыре или на восемь.

## 5. Построение характеристической кривой фотопластинки

При использовании приборов с большой дисперсией /0,2-0,4 мм/ нельзя строить характеристическую кривую по линиям спектра железа, рекомендованным[9] в качестве марок почернения для приборов со средней дисперсией, так как многие из этих линий разрешаются на отдельные компоненты. Поэтому марки почернений, необходимые для построения характеристической кривой фотопластинки, получают фотографируя какую-либо линию железа в разных ступеньках спектра, сфотографированного через девятиступенчатый ослабитель. При фотографировании спектра железа щель спектрографа должна быть освещена равномерно по высоте. Это можно проконтролировать, сравнивая величины почернений одной и той же линии в I и в IX ступеньках ослабителя, имеющих одинаковую пропускаемость: почернения должны различаться не более, чем на 0,15.

Чтобы построить характеристическую кривую от минимальных до максимальных почернений и провести ее надежно, фотометрируют три-четыре линии железа, строят для каждой линии отдельную кривую и графически совмещают их[9]. Для каждой области спектра /например, 260-360 нм и 420-470 нм/ строят свою характеристическую кривую, усредняя близкие по величине почернения линий железа, полученных на двух параллельных фотопластинках.

Значительно проще предлагаемый авторами инструкции способ построения единой характеристической кривой с использованием многих линий железа, частные характеристические кривые которых объединяют не графически, а математически. Способ основан на том, что девятиступенчатые ослабители обычно имеют равномерную градуировку, то есть логарифм пропускания света каждой следующей ступеньки отличается от логарифма пропускания предыдущей ступеньки приблизительно на одну и ту же величину. Это позволяет находить марки почернений как среднее арифметическое из почернений многих линий железа в разных ступенях ослабителя /пример построения характеристической кривой этим способом дан в Приложении 2/.

При малых почернениях аналитических линий правильность результатов анализа в значительной степени зависит от тщательности, с которой построена характеристическая кривая в области малых почернений. Поэтому при построении кривой обязательно используют почернения нескольких слабых линий железа.

## 6. Обработка результатов. Расчет содержаний определяемых элементов

По характеристическим кривым фотопластинок переходят от усредненных почернений линий к логарифмам их интенсивности /$\lg J_\lambda$/ и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется пользоваться специальной расчетной доской[9].

Чтобы учесть перекрытие какой-либо линии молекулярной полосой /например, полосой циана/, предварительно в каждом спектре к почернению фона около этой линии прибавляют величину $S_{CN} - S_{ф}$, где $S_{CN}$ – почернение полосы циана /или другой полосы/ в холостой пробе на месте аналитической линии, $S_{ф}$ – почернение фона в холостой пробе вблизи этой полосы. Точно так же учитывают примесь определяемых элементов /если она есть/ в основе, использованной для приготовления эталонных образцов.

Для каждой аналитической линии с помощью эталонных образцов строят градуировочный график в координатах $[\lg J_\lambda; \lg C]$, где C – содержание определяемого элемента в эталонных образцах /порошках/, выраженное в процентах окисла или металла. Типичные градуировочные графики для определения ряда элементов приведены на рис. I.

Содержание каждого из определяемых элементов в анализируемом материале находят непосредственно по градуировочному графику.

Чтобы определить отношение содержаний циркония и гафния в пробах, находят разность $\lg J_{Zr} - \lg J_{Hf} = \lg \frac{J_{Zr}}{J_{Hf}}$.

При этом из рекомендованных в табл.7 линий берут ту линию циркония, которая по длине волны и по спектральным характеристикам близка к линии гафния. С помощью эталонных образцов для каждой аналитической пары /линии циркония –

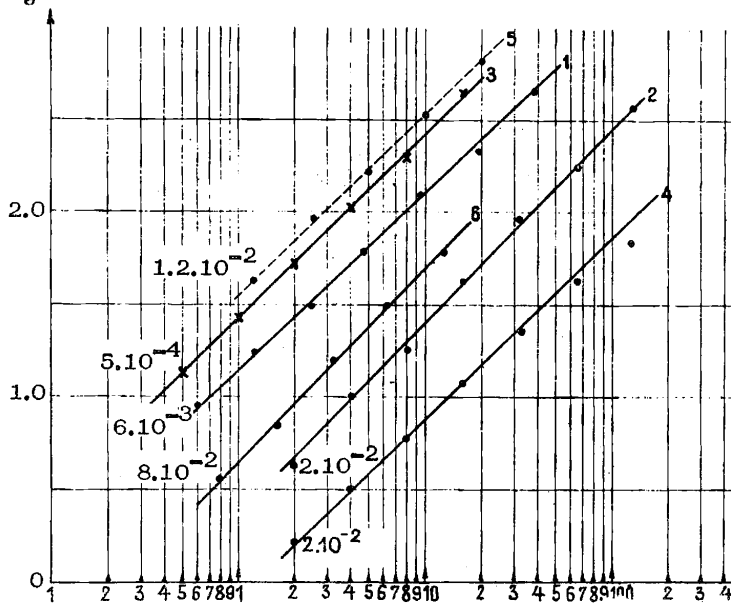
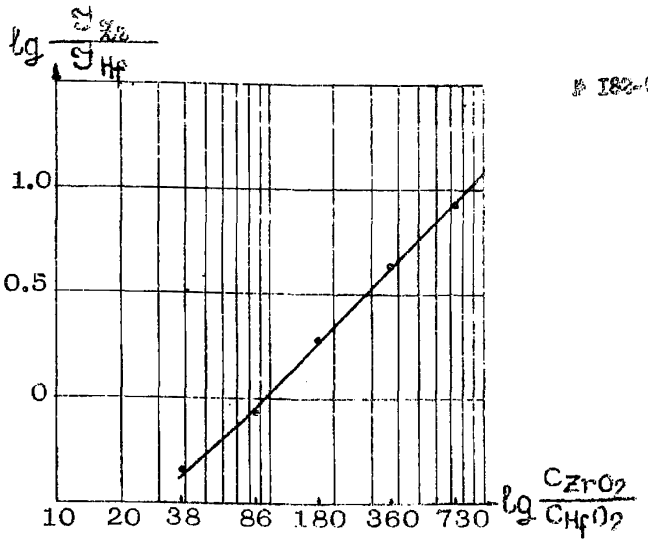



Рис.1. Градуировочные графики для определения лантана, гадолиния, бериллия, ниобия, скандия и гафния по линиям:
1 - $La^{9}$ II 324,512 нм:
2 - $Gd^{9}$ II 333,140 нм:
3 - $Be^{11}$ II 313,042 нм:
4 - $Nb^{10}$ II 309,417 нм:
5 - $Sc^{10}$ II 326,990 нм:
6 - $Hf^{9}$ II 277,336 нм.




№ 182-С

**Рис. 2. Градуировочный график для определения отношения содержаний циркония и гафния по аналитической паре Zr II 272,993 нм – $Hf^9$ II 277,336 нм.**

линия гафния/ строят градуировочный график в координатах:

$$\left[ \lg \frac{J_{Zr}}{J_{Hf}} ; \quad \lg \frac{C_{ZrO_2}}{C_{HfO_2}} \right],$$

где $\frac{C_{ZrO_2}}{C_{HfO_2}}$ – отношение содержаний циркония и гафния /двуокисей, %/ в эталонных образцах.

Градуировочный график представлен на рис. 2. Отношение содержаний циркония и гафния в анализируемом материале находят непосредственно по графику.

## Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой, а также с порошковыми пробами необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в специальной инструкции[3].

Литература

1. Авторское свидетельство № 674988. Логинова Л.Г., Малюкина М.М. "Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки", 1979, № 27, с.66.

2. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов, т.2. Изд-во "Наука", М., 1964.

3. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИМС, 1976.

4. Калинин С.К., Замятина Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, изд-во АН КазССР, 1967.

5. Краснобаев А.А., Знаменский Н.Д., Старков В.Ф., Логинова Л.Г. Редкие земли в цирконах Урала. "Геохимия", 1976, № 3, 378-389.

6. Леонтьев А.Н., Черницкая А.Д., Логинова Л.Г. Эволюция состава редкоземельных элементов в породах и в цирконах граносиенит-гранит-щелочно-гранитового плутона Ангкамуну. ДАН СССР, 1975, т. 223, № 2, стр. 454-457.

7. Лонщих С.В., Неддер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В. Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", 1969, 78-80.

8. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, ВИМС, М., 1975.

9. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. ч.II, Техтеориздат, М.-Л., 1951.

10. Русанов А.К. Основы количественного спектрального анализа руд и минералов. "Недра", М., 1978.

11. Спектрографическое определение индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Инструкция НСАМ № 177-С. М., ВИМС, 1980.

12. Harrisson G.K. Wavelength tables of 100 000 spectrum lines. New-York, 1939.

Приложение I

Расхождения между повторными определениями, принятые в геологических организациях ЧССР

| Содержание, % | Расхождения, отн. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | La | Ce | Y | Sc |
| I - I,99 | 26 | 32 | | 32 |
| 0,5 - 0,99 | 30 | 35 | | 35 |
| 0,2 - 0,499 | 36 | 39 | | 40 |
| 0,I - 0,I99 | 4I | 42 | 38 | 44 |
| 0,05 - 0,099 | 46 | 46 | 48 | 49 |
| 0,02 - 0,049 | 50 | 52 | 58 | 55 |
| 0,0I - 0,0I9 | 54 | | 65 | 60 |
| 0,005- 0,0099 | 57 | | 72 | 63 |
| 0,002- 0,0049 | | | | 68 |
| 0,00I-0,00I9 | | | | 7I |
| 0,0005- 0,00099 | | | | 75 |

Приложение 2

Пример построения единой характеристической кривой фотопластинки по большому числу линий спектра железа

Для построения единой (для двух фотопластинок) характеристической кривой выбирают на I фотопластинке в области спектра 420–470 нм не менее пяти любых линий железа различной интенсивности, в том числе не менее двух слабых линий. Эти линии фотометрируют во всех ступенях ослабителя и результаты записывают в виде таблицы (табл. I). Таким же образом фотометрируют линии железа на II фотопластинке и результаты записывают в виде таблицы (табл. 2).

Данные табл. I и 2 переносят в табл. 3, располагая столбики почернений линий таким образом, чтобы в каждой строке находились близкие по величине почернения, и для каждой строки находят среднее арифметическое значение почернения $\bar{S}$ .

Для фотографирования спектра железа использован девятиступенчатый кварцевый ослабитель УФ-28I, пропускаемость ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I

Почернение линий в спектре железа, сфотографированном через девятиступенчатый ослабитель на I фотопластинке

| №№ ступеньки ослабителя | Почернения линий железа, S .I00 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I | 2 | 4 | 7 | 9 |
| 8 | 2 | 4 | 2,5 | 29 | 76 |
| 7 | 6 | II | 5 | 44 | 83 |
| 6 | II | I7 | II,5 | 56 | II3 |
| 5 | I4 | 22 | I5,5 | 74 | I25 |
| 4 | I9 | 27 | 24 | 86 | I48 |
| 3 | 27 | 39 | 29 | II0 | I60 |
| 2 | 35 | 42 | 39 | I22 | I78 |
| I[x)] | 43 | 52 | 44 | I44 | 200 |

x) В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя №№ I и 9.

Таблица 2

Почернения линий в спектре железа, сфотографированном через девятиступенчатый ослабитель на II фотопластинке

| №№ ступеньки ослабителя | Почернения линий железа, S .I00 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 3 | 5 | 6 | 8 | I0 |
| 8 | 3 | 2 | I5 | 60 | 90 |
| 7 | 8 | 6 | 23 | 73 | II5 |
| 6 | I0,5 | I0 | 34 | 87 | I3I |
| 5 | I5,5 | I5 | 44 | I04 | I47 |
| 4 | 23 | 2I | 50 | II9 | I65 |
| 3 | 29 | 30 | 6I | I37 | I80 |
| 2 | 38,5 | 38 | 75 | I56 | 200 |
| I[x)] | 46 | 45 | 96 | I75 | 2I0 |

x) В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя №№ I и 9.

Таблица 3

Вычисление марок почернения

| №№ пп | Почернение линий железа, S .I00 | | | | | | | | | | $\Sigma(S).I00$ | Число линий $n$ | $\bar{S}\cdot I00=\frac{\Sigma(S)}{n}\cdot I00$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | I | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | I0 | | | |
| I | 2 | | 3 | 2,5 | 2 | | | | | | 9,5 | 4 | 2,4 |
| 2 | 6 | 4 | 8 | 5 | 6 | | | | | | 29,0 | 5 | 5,8 |
| 3 | II | II | I0,5 | II,7 | 7,I0 | | | | | | 54 | 5 | I0,8 |
| 4 | I4 | I7 | I5,5 | I5,5 | I5 | I5 | | | | | 92 | 6 | I5,3 |
| 5 | I9 | 22 | 23 | 24 | 2I | 23 | | | | | I3I | 6 | 2I,8 |
| 6 | 27 | 27 | 29 | 29 | 30 | 34 | | | | | I76 | 6 | 29,3 |
| 7 | 35 | 39 | 38,5 | 39 | 38 | 44 | 29 | | | | 262,5 | 7 | 37,5 |
| 8 | 43 | 42 | 46 | 44 | 45 | 50 | 44 | | | | 3I4 | 7 | 44,8 |
| 9 | | 52 | | | | 6I | 56 | 60 | | | 229 | 4 | 57,2 |
| I0 | | | | | | 75 | 74 | 73 | 76 | | 298 | 4 | 74,5 |
| II | | | | | | 96 | 86 | 87 | 88 | 90 | 447 | 5 | 89,4 |
| I2 | | | | | | | II0 | I04 | II3 | II5 | 442 | 4 | II0,5 |
| I3 | | | | | | | I22 | II9 | I25 | I3I | 497 | 4 | I24,2 |
| I4 | | | | | | | I44 | I37 | I48 | I47 | 576 | 4 | I44,0 |
| I5 | | | | | | | | I58 | I60 | I65 | 483 | 3 | I6I,0 |
| I6 | | | | | | | | I75 | I78 | I80 | 533 | 3 | I78,0 |
| I7 | | | | | | | | | 200 | 200 | 400 | 2 | 200,0 |
| I8 | | | | | | | | | | 2I0 | 2I0 | I | 2I0,0 |

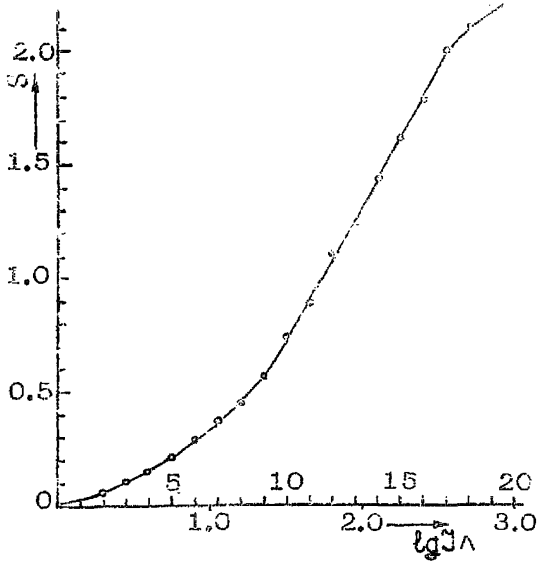



Рис.3. Единая характеристическая кривая для области спектра 420–470 нм.

Таблица 4

Характеристика девятиступенчатого кварцевого ослабителя УФ-281 (заводской № 700448)

| Номер ступеньки ослабителя | Логарифм пропускания света | Разность логарифмов пропускания соседних ступеней |
|---|---|---|
| I | 2,00 | 0,I6 |
| 2 | I,84 | 0,I6 |
| 3 | I,68 | 0,I4 |
| 4 | I,54 | 0,I6 |
| 5 | I,38 | 0,I6 |
| 6 | I,22 | 0,I5 |
| 7 | I,07 | 0,I4 |
| 8 | 0,93 | |
| 9 | 2,00 | |
| | Среднее | 0,I5 |

Находят разности между логарифмами пропускания света для соседних ступенек. Так как эти разности различаются мало, находят их среднее арифметическое значение (0,I5). Принимая его за единицу шкалы на оси абсцисс и беря из табл. 3 значения $\bar{S}$, получают точки, соединяя которые строят единую характеристическую кривую для области спектра 420-470 нм (рис. 3). Характеристическую кривую для области 260-360 нм строят аналогично.

| Изъятые из употребления инструкции | Заменяющие их инструкции |
|---|---|
| № 52-Х<br>№ 53-Х | № I03-Х |
| № 92-Х | № II3-Х |
| № 90-Х | № II5-Х |
| № 9-ЯФ | № II6-ЯФ |
| № I3-Х | № II9-Х |
| № I07-С | № I4I-С |
| № 8-С | № I50-С |
| № 95-ЯФ | № I58-ЯФ |
| № 69-Х | № I63-Х |
| № 78-Х | № I74-Х |
| № I02-С | № I77-С |

Инструкция № I82-С
Заказ № 69. Л-89522. Подписано к печати 16/II-8Iг.
Объем I,8 уч.-изд.л. Тираж 700

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

# КЛАССИФИКАЦИЯ
## ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

| Категории | Наименование анализа | Воспроизводимость методов анализа | Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению |
|---|---|---|---|
| I | Особо точный анализ | Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение) | 0,33 |
| II | Полный анализ | Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений | I |
| | | Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50% | |
| | | Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50% | |
| | | Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения | 0,33 |
| | | Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения | I |
| | | Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80% | |
| | | Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80% | |
| III | Анализ рядовых проб | Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений | I |
| IУ | Анализ технологических продуктов | Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком) | I-2 |
| У | Особо точный анализ геохимических проб | Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений | 0,5 |
| УI | Анализ рядовых геохимических проб | Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения | 2 |
| УII | Полуколичественный анализ | | Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68% |
| УIII | Качественный анализ | | Точность определения не нормируется |

Количественный анализ

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru