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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция №159-С

БОР

Москва
1978

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 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 № 159-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1978

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. инструкция № 159-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория.

(Протокол № 31 от 1 февраля 1978 г.)

Председатель НСАМ	Г.В.Остроумов
Председатель секции спектральных методов	О.Д.Ставров
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № 159-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 31 от 1 февраля 1978 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 августа 1978 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА В МИНЕРАЛАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ[x/]

Сущность метода

Методика определения бора в минералах и горных породах, разработанная Е.Ю.Пантелеевой и А.К.Русановым, заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и в измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом.

Чтобы устранить влияние состава образцов на результаты анализа и повысить воспроизводимость определения, исходную навеску разбавляют в три раза буферной смесью, состоящей из угольного порошка и сернокислого стронция в отношении 2:1. Стронций, обладающий сравнительно низким потенциалом ионизации (5,69 эВ), стабилизирует температуру дуги; кроме того, присутствие в анализируемой смеси сернокислого стронция[2] повышает интенсивность спектральных линий, что при малой навеске позволяет сохранить достаточно высокую чувствительность анализа.

В качестве элемента сравнения используется германий, который при введении в образцы в виде двуокиси испаряется почти одновременно с бором.

На аналитические линии B I 249,77 нм и Ge I 249,80 нм налагаются слабые полосы SiO . Для учета этого наложения подобрана полоса SiO 249,85 нм, интенсивность которой равна интенсивности перекрывающих полос.

Для получения и фотографирования спектра используется дифракционный спектрограф PGS-2 (дисперсия 0,37 нм/мм) или спектрографы ДФС-13 и ДФС-8 с решетками 1200 штр/мм.

---

x/ Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. Эталонными образцами служат смеси реактивов, приблизительно имитирующие средний состав изверженных горных пород. Бор вводят в виде датолита или турмалина.

Методика предназначена для определения 0,0004–0,I% B_2O_3 в минералах алюминия, железа, кальция и магния (силикаты, карбонаты), а также в горных породах различных типов из навески 7 мг и более.

Значительное преимущество этой методики заключается в том, что для определения бора достаточно навески 7 мг.

Если на анализ поступает большое количество материала, то для того, чтобы навеска была представительной, пробу сокращают квартованием и берут 0,04–0,05 г.

Методика неприменима для определения бора в материале, содержащем более 20% K_2O. Если в образцах содержится более 30% Fe_2O_3, чувствительность определения снижается до 0,003% B_2O_3.

Методика опробована при анализе полевых шпатов, слюд, гранатов, волластонита, пироксена, флогопита, клиногумита, форстерита, кальцита, а также изверженных горных пород различных типов.

Погрешность определения бора при содержании от 0,0004 до 0,I% B_2O_3 укладывается в допустимые расхождения (табл. I) с некоторым запасом. В табл. 2 приведены фактические расхождения между повторными определениями по данным цеха анализа минерального сырья ВИМСа.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание B_2O_3, %	Допустимые расхождения, отн. %, ($Д_{доп}$)
0,05 – 0,099	67
0,02 – 0,049	75
0,0I – 0,0I9	80
0,005 – 0,0099	83
0,002 – 0,0049	83
0,00I – 0,00I9	83
0,0005– 0,00099	83

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным цеха анализа минерального сырья ВИМСа

Содержание B_2O_3,%	Фактические расхождения отн %(Д эксп.)	Запас точности (Ддоп./Дэксп)
0,05 -0,099	24	2,8
0,02 -0,049	29	2,6
0,0I -0,0I9	34	2,4
0,005-0,0099	39	2,I
0,002-0,0049	47	I,8
0,00I-0,00I9	55	I,5
0,0005-0,00099	64	I,3
0,0004	67	I,2

Реактивы и материалы

I. Кислота кремневая безводная, ч.д.а. Кислоту прокаливают при I000°С в течение трех часов.

2. Кальций углекислый ч.д.а.

3. Натрий углекислый безводный ч.д.а.

4. Стронций сернокислый ч.д.а.

5. Двуокись германия ч.д.а.

6. Окись алюминия ч.д.а.

7. Окись железа ч.д.а.

8. Окись магния ч.д.а.

9. Спирт этиловый

I0. Буферная смесь. Для приготовления 200 г буферной смеси отвешивают 0,600 г двуокиси германия, 60 г сернокислого стронция и I40 г угольного порошка. Все материалы должны быть истерты до крупности - 200 меш. В небольшую ступку помещают приблизительно 6 г сернокислого стронция и 0,600 г двуокиси германия, тщательно истирают, добавляют оставшуюся часть сернокислого стронция и снова тщательно истирают. Смесь переносят в ступку большего размера, добавляют угольный порошок и тщательно истирают. Полученная смесь содержит 0,3% двуокиси германия, 30% сернокислого стронция и 70% угольного порошка.

II. Датолит или турмалин, истертые до -200 меш, для изготовления эталонных образцов. Точное содержание бора устанавливают многократным определением его объемным методом.

I2. Угли спектральные ос.ч.- 7-3.

I3. Угольный порошок ос.ч. - 7-3.

I4. Фотопластинки "микро", чувствительностью 90 ед.ГОСТа, размером 9хI2 см.

I5. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

I6. Основа для приготовления эталонных образцов - "силикатная смесь"[3]. Отвешивают 60 г прокаленной кремневой кислоты, I5 г окиси алюминия, I0 г углекислого натрия, по 5 г углекислого кальция, окиси магния и окиси железа. Все исходные вещества должны быть проверены спектральным методом на отсутствие бора и истерты до крупности - 200 меш.

В ступке сначала смешивают окиси железа и магния и углекислые соли натрия и кальция. Затем добавляют остальные компоненты и снова смешивают. Смесь прокаливают в муфельной печи при 900-I000°С в течение трех часов для удаления углекислоты и влаги и для частичного спекания ее. Остывшую смесь истирают до -200 меш и снова перемешивают. Полученная смесь содержит приблизительно 64% SiO_2 , I6% Al_2O_3 , 5% Fe_2O_3, 3% CaO, 5% MgO и 6% Na_2O .

I7. Эталонные образцы. Для приготовления первого эталонного образца навеску датолита или турмалина тщательно смешивают с таким количеством "силикатной смеси", чтобы получить около I0 г порошка, содержащего точно I,0% B_2O_3. За один прием исходная смесь должна разбавляться не более чем в 3-4 раза[x/].

3,000 г полученной смеси тщательно смешивают с 7,000 г основы ("силикатной смеси") и получают I0 г эталонного образца, содержащего 0,30% B_2O_3.

3,000 г этого эталонного образца тщательно смешивают с 6,000 г основы и получают 9 г эталонного образца, содержащего 0,I0% B_2O_3.

---

x/ Как при этом, так и при каждом последующем смешивании добавляют спирт.

Разбавляя каждый раз смесь в два-три раза, получают всю серию эталонных образцов, содержащих 0,I0; 0,050; 0,025; 0,0I25; 0,0062; 0,003I; 0,00I0 и 0,0004% B_2O_3.

Каждый эталонный образец смешивают в отношении I:2 с буферной смесью и тщательно истирают.

Аппаратура и принадлежности

I. Дифракционный спектрограф PGS -2 или ДФС-I3, ДФС-8 с решеткой I200 штр/мм.

2. Генератор ДГ-2 .

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

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и с электроблокировкой.

5. Микрофотометр МФ-2.

6. Весы торзионные и аналитические.

7. Станок и фрезы для заточки электродов.

8. Ступка агатовая или яшмовая.

Ход анализа

Если на анализ поступает от 7 до 50 мг, используют весь материал; если на анализ поступает от 50 мг до I г, отбирают навеску 40-50 мг; если поступает больше I г, пробу сокращают квартованием до 0,5-I,0 г.

Навеску исследуемого образца тщательно смешивают в ступке с двукратным количеством буферной смеси с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью воронки и металлического стержня наполняют каналы двух угольных электродов, имеющих форму цилиндра и следующие размеры:
диаметр внешний - 2,6 мм; диаметр высверленного канала - I,4 мм; глубина канала - 6,5 мм; длина обточенной части - 8,5 мм.,

Электрод устанавливают в нижней держатель штатива, при помощи световой проекции выводят на оптическую ось и смыкают с верхним электродом, который отличается от нижнего только отсутствием канала. Включают генератор ДГ-2 при силе тока I0 А и сейчас же разводят электроды на расстояние 2 мм.

Через 15 секунд увеличивают силу тока до 15 А и экспонируют спектр до полного выгорания пробы (обычно 1,5 мин). Дуговой промежуток, равный 2 мм, во время горения дуги поддерживают постоянным.

Спектрограмму получают при следующих условиях:

1. Дифракционный спектрограф PGS-2 (дисперсия 0,37 нм/мм) или ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм (дисперсия 0,2 нм/мм), или ДФС-8 с решеткой 1200 штр/мм (дисперсия 0,3 нм/мм).

2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели - 0,020 мм.

4. Фотографируемый участок спектра 240-265 нм.

5. Фотопластинки "микро" чувствительностью 30 ед. ГОСТа, размером 9х12 см или другого типа. Тип и чувствительность фотопластинок заранее подбирают таким образом, чтобы почернение полосы SiO 249,85 нм составляло бы 0,3-0,6.

6. Проявитель стандартный № 1.

7. Обработка фотопластинок обычная.

Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют дважды.

Для построения характеристической кривой на той же фотопластинке фотографируют спектр железа через девятиступенчатый ослабитель. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм со свежезаточенными торцами и экспонируют спектр не менее 40-60 сек. при той же ширине щели, что и спектр образцов, и при силе тока 5-7 А.

Для уменьшения количества света уменьшают высоту выреза в диафрагме; кроме того, можно установить в плоскости диафрагмы частую металлическую сетку.

После обработки фотопластинки фотометрируют линии бора и германия, указанные в табл. 3.

Если определяемые содержания составляют более 0,01% B_2O_3, то по результатам фотометрирования находят разности почернений (ΔS) линий бора и германия. Значения ΔS для параллельных экспозиций усредняют. С помощью эталонных образцов строят градуировочные графики в координатах $[\Delta S; \lg C]$, где C - содержание бора в эталонных образцах. Типичные градуировочные графики представлены на рис. 1.

Таблица 3

Аналитические линии и интервалы определяемых содержаний бора

Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, %
B I 249,773[x]	0,0004-0,05
B I 249,678	0,003-0,I
Ge I 249,796	Линия сравнения
SiO 249,85	

Если определяемые содержания составляют менее 0,0I% B_2O_3, то кроме линий бора и германия фотометрируют полосу SiO 249,85 нм, а также несколько линий железа, расположенных вблизи линий бора в разных ступенях ослабителя. Строят характеристическую кривую фотопластинки, с ее помощью переходят от почернений линий B I 249,77 нм и Ge I 249,80 нм к логарифмам интенсивностей и учитывают наложение полос SiO

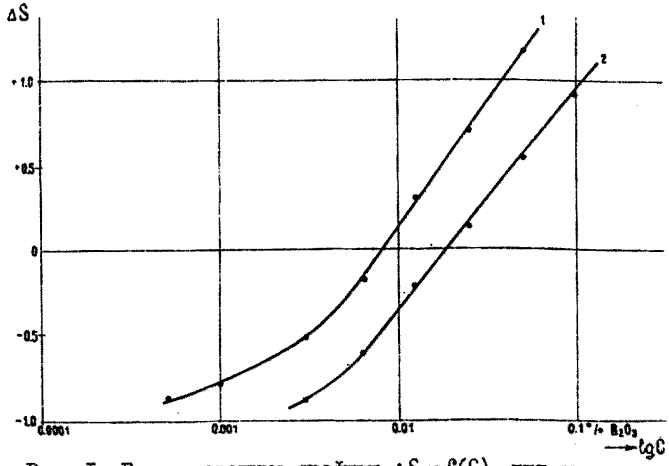

Рис. I. Градуировочные графики $\Delta S = f(C)$ для определения бора по линиям:
I. B I 249,77 нм; 2. B I 249,68 нм.

[x] При дисперсии 0,37 нм/мм мешает линия Fe II 249,782, появляющаяся при содержании Fe_2O_3 около 30%.

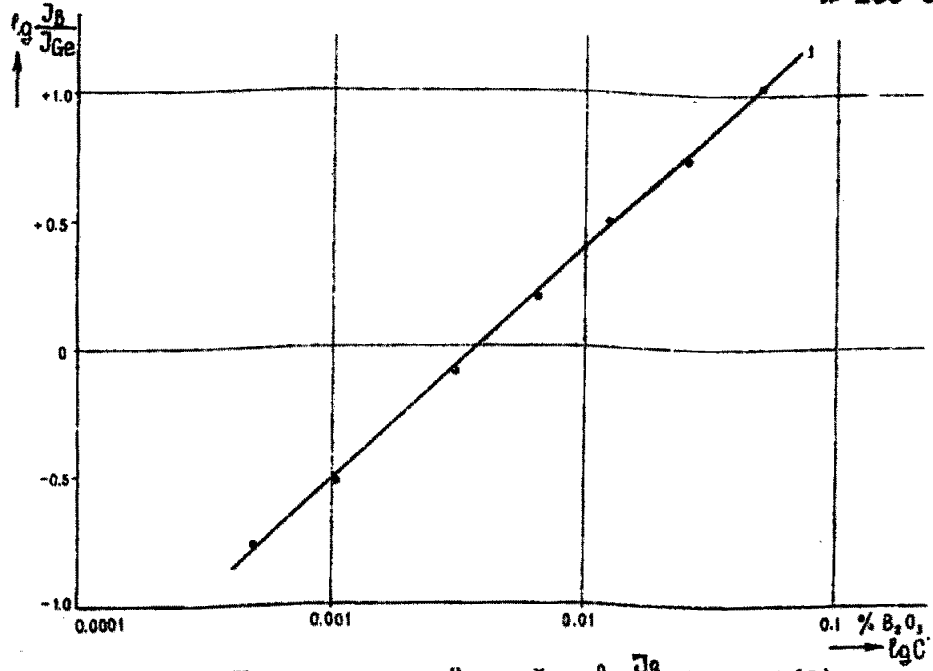

Рис. 2. Градуировочный график $\lg \frac{J_B}{J_{Ge}} = f(C)$ для определения бора по линии B I 249,77 нм.

на эти линии. Наложение полос SiO учитывается точно так же, как фон спектра: при этом роль фона играет полоса SiO 249,85 нм. Получают величины:

$$\lg I_B = \lg (I_{B+SiO} - I_{SiO}) \quad \text{и} \quad \lg I_{Ge} = \lg (I_{Ge+SiO} - I_{SiO}),$$

где I – интенсивность линий бора, германия, полосы SiO или их суммы, и находят $\lg \left(\frac{I_B}{I_{Ge}}\right) = \lg I_B - \lg I_{Ge}$.

Значения для параллельных экспозиций усредняют.

По спектрам эталонных образцов, снятых в тех же условиях, строят градуировочный график в координатах $\left[\lg \left(\frac{I_B}{I_{Ge}}\right); \lg C\right]$. Типичный график представлен на рис. 2.

Так как анализируемые и стандартные образцы смешивают с буферной смесью в одном и том же соотношении, то расчеты не нужны, и содержание бора находят непосредственно по градуировочным графикам.

Литература

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

2. Пантелеева Е.Ю., Русанов А.К., Гостева В.А. Спектральный микроанализ зерен различных минералов. Ж. аналит. химии, 1973, 28, № 3, 577-585.

3. Русанов А.К., Алексеева В.М., Хитров В.Г. Количественное спектральное определение редких и рассеянных элементов в рудах и минералах. Госгеолтехиздат, М., 1960, стр. 86.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х, № 53-Х	№ 103-Х
№ 92-Х	№ 113-Х
№ 90-Х	№ 115-Х
№ 9-ЯФ	№ 116-ЯФ
№ 13-Х	№ 119-Х
№ 107-С	№ 141-С
№ 8-С	№ 150-С

Заказ № 40. Л-42542. 2/X-78г. Объем 0,9 уч.-изд.л.
Тираж 650
Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВИМС
Научным советом по аналитическим методам
[illegible].1974г.

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

КЛАССИФИКАЦИЯ

ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Категория	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)	[illegible]
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±1,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±1,50%	
		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	1
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,1%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,01%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	1
IV	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	1-2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
VII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-10 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
VIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

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

gost.e-ecolog.ru