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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 125-С

СИЛИКАТНЫЕ ПОРОДЫ

МОСКВА
1974

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 3. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 125-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1974

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 125-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам к применению для анализа технологических продуктов - IУ категория.

(Протокол № 23 от 12 апреля 1973г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции спектральных методов А.К.Русанов

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № I25-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 23 от I2 апреля I973 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I ноября I973 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛАВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СИЛИКАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ [x] (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, ΣFe_2O_3, MnO, CaO, MgO)

Сущность метода

Методика заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в дуге переменного тока и в регистрации спектра фотографическим методом.

Пробу, истертую до крупности -200 меш, смешивают с буферной смесью в отношении I:20, набивают в канал нижнего угольного электрода и испаряют в дуге переменного тока.

Буферная смесь состоит из угольного порошка, углекислого стронция и окиси меди. Угольный порошок препятствует фракционному испарению пробы, углекислый стронций стабилизирует температуру дуги. В качестве линий сравнения используют как линию спектра меди, так и линию стронция. Большое разбавление проб буферной смесью нивелирует состав испаряемой в дуге пробы, что способствует снижению влияния состава пробы на результат определения.

Для фотографирования спектров определяемых элементов применяют спектрограф ДФС-8. Рекомендуемые аналитические линии свободны от наложения линий других элементов.

---

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ЦНИГРИ, I970г. Методика разработана О.Б.Фальковой, Л.Е.Берентгейн и М.М. Елмановой с учетом условий анализа, предложенных в лабораториях СНИИГГИМСа[I], ЦНИГРИ и ВИМСа[3].

Анализ выполняют по методу трех эталонов. В качестве эталонов используют естественные образцы различного состава с надежно установленным содержанием определяемых элементов (лучше всего стандартные образцы состава). В отдельных случаях для равномерного охвата всего диапазона определяемых концентраций можно применять искусственные эталоны, которые готовят смешением окислов или карбонатов.

Методика позволяет количественно определять окислы кремния, титана, алюминия, железа, марганца, кальция и магния в силикатных горных породах и минералах при их содержаниях, указанных во второй графе табл.I.

Методика рекомендуется для определения перечисленных окислов при их содержаниях, указанных в третьей графе табл.I. Для этих содержаний при строгом соблюдении условий анализа расхождения между повторными определениями укладываются в допустимые расхождения (табл.2) инструкции по внутрилабораторному контролю[2]. По данным авторов инструкции содержания окислов, указанные в четвертой графе табл.I, определяются по IУ категории (удвоенные допустимые расхождения табл.2).

Таблица I

Интервалы определяемых содержаний породообразующих окислов

Определяемый компонент	Определяемые содержания,%	Интервал содержаний, соответст. допустимым расхождениям,% (Ш категория)	Интервал содержаний, соответст. удвоенным допустимым расхождениям,% (IУ категория)
SiO_2	8 - 50	8 - 20	20 - 50
TiO_2	0,I-I0	0,I-2	2 - I0
Al_2O_3	I - 30	0,5- 5	5 - 30
ΣFe_2O_3	0,3-I0	0,3- 5	3 - I0
MnO	0,05-I	0,05-0,4	0,4-I
CaO	0,3-20	0,3-I0	I0 - 20
MgO	0,4-20	0,4-20	-

По данным авторов воспроизводимость спектрального метода (в отн.%) имеет следующие значения: SiO_2 – 2; TiO_2 – 7; Al_2O_3–5,4; ΣFe_2O_3 – 5,6; MnO – 9; CaO – 4,5; MgO –3,2.

Ввиду того, что для определения используется очень малое количество пробы, для получения указанной в инструкции точности следует обратить особое внимание на степень измельчения пробы и на тщательность ее перемешивания с буфером.

Правильности анализа мешает присутствие в пробе воды. Поэтому в ходе анализа предусмотрено высушивание как пробы, так и других веществ, используемых в анализе, а также прокаливание проб в случае повышенного содержания кристаллизационной воды.

Реактивы и материалы[x)]

1. Кислота соляная d [xx)] 1,19 ч.д.а.
2. Стронций углекислый ос.ч.
3. Окись меди ч.д.а.
4. Спирт этиловый (гидролизный или ректификат).
5. Природная двуокись кремния (маршалит или кварц).
6. Угли спектральные С-2 или С-3 диаметром 6 мм.
7. Угольный порошок ос.ч. или приготовленный из углей указанных марок.
8. Буферная смесь. Буферная смесь состоит из 65% угольного порошка, 32,5% углекислого стронция и 2,5% окиси меди. Угольный порошок, приготовленный из спектральных углей марки С-2 или С-3, кипятят в концентрированной соляной кислоте в течение 2,5 часов и тщательно промывают дистиллированной водой сначала в стакане многократной декантацией после отстаивания угля, а затем через воронку Бюхнера с фильтром. Промытый уголь сушат при 110–120°С. Углекислый стронций и окись меди растирают и просеивают через сито 150–200 мет

---

x) Все используемые порошкообразные материалы должны иметь крупность не более –200 мет (0,074 мм) и не содержать определяемых элементов в мешающих количествах. Критерием для оценки пригодности реактивов служит отсутствие в их спектрах аналитических линий определяемых элементов.

xx) d –относительная плотность.

Таблица 2

Допустимые расхождения [2]

Определяемый компонент	Содержание,%	Допустимые расхождения, %
Кремний, двуокись	40 - 49,99	2,8
	30 - 39,99	3,6
	20 - 29,99	5,4
	I0 - I9,99	9,0
	5 - 9,99	I4
Титан, двуокись	5 - 9,99	I0
	2 - 4,99	I5
	I - I,99	20
	0,5- 0,99	26
	0,2- 0,499	32
	0,I- 0,I99	40
Алюминий, окись	20 - 29,99	8
	I0 - I9,99	I0
	5 - 9,99	I5
	2 - 4,99	22
	I - I,99	30
Железо, окись	5 - 9,99	I2
	2 - 4,99	20
	I - I,99	28
	0,5- 0,99	38
	0,2- 0,499	48
Марганец, окись	0,5- 0,99	I5
	0,2- 0,499	22
	0,I- 0,I99	30
	0,05- 0,099	48
Кальций, окись	I0 - I9,99	9
	5 - 9,99	I4
	2 - 4,99	I9
	I - I,99	25
	0,5- 0,99	38
	0,2- 0,499	45
Магний, окись	I0 - I9,99	9,5
	5 - 9,99	I8
	2 - 4,99	I8
	I - I,99	26
	0,5- 0,99	36
	0,2- 0,499	46

(0,074 мм). Фотографируют спектры всех составных частей буферной смеси: в спектрограмме должны отсутствовать линии определяемых элементов. Для приготовления 184,5 г буферной смеси отвешивают 120,0 г угольного порошка, 60,0 г углекислого стронция и 4,5 г окиси меди. Углекислый стронций перемешивают с окисью меди в фарфоровой чашке ∅ 150 мм с добавлением спирта в течение часа, затем переносят смесь в фарфоровую чашку ∅ 270 мм, добавляют угольный порошок и перемешивают с добавлением спирта в течение трех часов. Полученную смесь высушивают при 110-120°С, перемешивают в механическом смесителе ММ-1[x] в течение двух часов, просеивают (полностью) через сито на 150-200 мет и перемешивают в смесителе еще один час. Для проверки чистоты буферной смеси фотографируют ее спектр в условиях анализа (см.ход анализа). На спектрограмме должны отсутствовать аналитические линии определяемых элементов.

9. Фотопластинки "спектральные, тип 2" чувствительностью 15-16 ед., размером 13х18 см.

10. Реактивы для обработки фотопластинок (обычные).

11. Эталоны. В качестве эталонов лучше всего использовать стандартные образцы состава, дополняя их в случае необходимости образцами горных пород, многократно проанализированных надежными методами. Эталоны следует подбирать с таким расчетом, чтобы охватить весь интервал определяемых содержаний и чтобы каждый градуировочный график строился не менее, чем по четырем точкам, а градуировочный график для определения кремния - не менее, чем по шести точкам. Если для отдельных интервалов эталоны горных пород подобрать не удается, можно использовать искусственные пробы, которые готовят смешиванием следующих окислов или солей главных породообразующих элементов: окиси алюминия (ч.д.а.), окиси железа (ч.д.а.), окиси магния (ос.ч.), кальция углекислого (ос.ч.), двуокиси титана (х.ч.), натрия углекислого

---

x) Используется камера из плексигласа с двумя стальными тарами.

(ос.ч.), марганца углекислого (х.ч.) и природной двуокиси кремния (маршалит или кварц). Соли калия и натрия должны быть безводными: все реактивы следует предварительно просушить, а окись магния – прокалить при 900°С. Искусственные эталоны должны имитировать состав соответствующих горных пород. Перед смешиванием проверяют чистоту всех реактивов спектральным методом и тщательно растирают их в ступке до -200 мет. После просеивания и растирания остатка смешивают все компоненты в механическом смесителе ММ-I[x)] в течение двух часов и для лучшего перемешивания просеивают смесь через капроновую сетку с величиной отверстий, близкой к -200 мешам (0,074 мм). Затем смесь повторно перемешивают в механическом смесителе в течение двух часов.

Аппаратура и принадлежности

I. Дифракционный спектрограф ДФС-8 (решетка 600 штр/мм).
2. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и защитным кожухом (напр., из комплекта "АС").
3. Генератор дуги ДГ-2.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Весы аналитические.
6. Станок токарный (напр., марок ТВ-I6 или I Д 60I).
7. Механический смеситель ММ-I или другого типа.
8. Сушильный шкаф на I00-200°С.
9. Ступка и пестик из оргстекла (рис.I).
I0. Фарфоровая чашка ⌀ I50 мм и ⌀ 270 мм.
II. Муфельная печь с температурой нагревания до I000°С.

Ход анализа

Эталоны и анализируемые пробы должны быть тщательно истерты: размер частиц не должен превышать -200 мет

---

x) Используется камера из плексигласа с двумя стальными шарами.

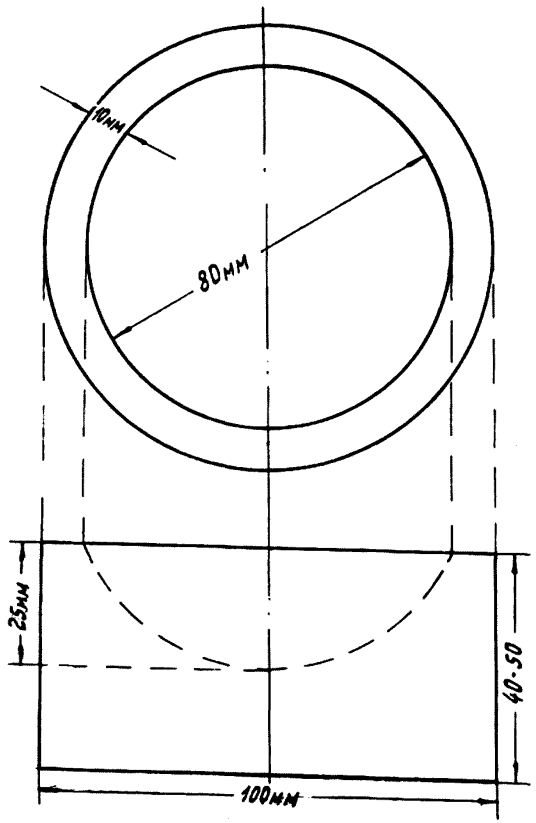

Рис.I. Эскиз ступки.

(0,074 мм)[x]. Перед смешиванием с буферной смесью пробы высушивают в сушильном шкафу при 110-120°С в течение полутора-двух часов[xx].

Навеску 0,050 г пробы и 1,000г буферной смеси перемешивают вручную в ступке из оргстекла в течение 2-3 минут, а затем в механическом смесителе ММ-1 в течение часа. Аналогично смешивают эталоны с буфером. Готовые смеси помещают в пакетики из кальки.

Смесью пробы с буфером наполняют три электрода. Смесью каждого эталона с буфером также наполняют три электрода. Форма электрода и его размеры[xxx] показаны на рис.2. Электроды наполняют, многократно погружая их в смесь пробы с буфером (в развернутом пакетике) поступательно-вращательным движением, до плотного заполнения канала электрода.

Верхним электродом служит шестимиллиметровый угольный стержень, заточенный на усеченный конус с диаметром площадки 1 мм.

Перед фотографированием спектров всю партию электродов с пробами и эталонами устанавливают вертикально на специальную металлическую подставку с отверстиями (рис.3) и сушат в сушильном шкафу при 110-120°С в течение двух часов.

---

x) Если поступившие на анализ пробы недостаточно тонко истерты, их следует дополнительно истереть. Для этого используют, например, устройство, описанное в работе В.Е.Ярмульника и С.А.Козака[4]. Истирать следует в стаканчике из оргстекла (ø 18 мм, высота- 30 мм) с одним шариком. Истираемая навеска не должна превышать 200 мг. Продолжительность истирания 3-5 минут.

xx) При содержании кристаллизационной воды более 2-3% пробы прокаливают при 900°С в течение 2-3 часов. Потерю в весе учитывают при расчете.

xxx) При отсутствии подходящей фрезы или другого приспособления для заточки можно вытачивать электроды на токарном станке (напр.,марки ТВ-16). Сначала затачивают торец электрода на железном диске с насечкой. Затем на станке сверлят канал (контроль по нониусу) и уменьшают диаметр торцевой части путем проточки резцом (при этом супорт не отводят).

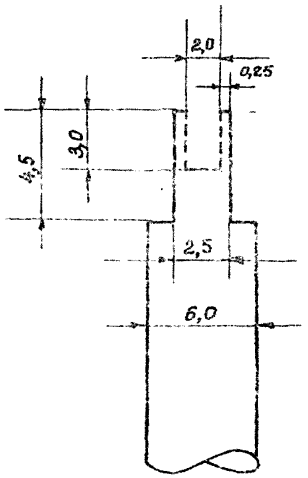

Рис.2. Эскиз электрода.

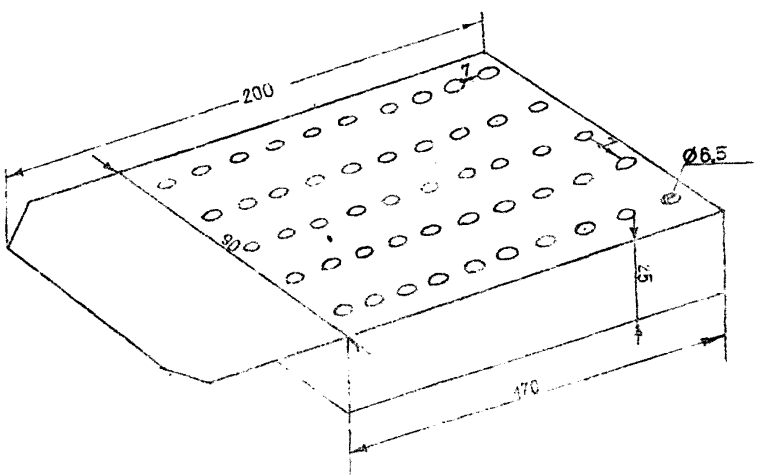

Рис.3. Устройство подставки для электродов.

Для закрепления электродов используют штатив с электродержателями и защитным кожухом (напр. из комплекта "АС"), соединенный с вытяжной вентиляцией. В соединительную трубку следует вмонтировать шибер для регулирования скорости отсоса. Так как скорость отсоса влияет на воспроизводимость анализа, следует предварительно подобрать такое положение шибера, при котором при всех прочих равных условиях обеспечивается наилучшая воспроизводимость. Для этого при разных положениях шибера многократно (~ I5 раз)снимают спектр одной и той же пробы, смешанной с буфером, и вычисляют среднюю квадратичную ошибку усредненных разностей почернений аналитических линий кремния[x] (см.табл.3).

Для получения спектрограмм устанавливают электроды в дуговой штатив и при помощи световой проекции выводят дуговой промежуток на оптическую ось спектрографа. Ток включают при сведенных электродах и через пять секунд электроды разводят на расстояние 3,5 мм.

Прочие условия получения спектрограмм:

I. Освещение щели спектрографа - стандартная трехлинзовая система;

2. Высота выреза в промежуточной диафрагме - 3,2 мм;

3. Ширина щели ~ 0,02 мм. Точно ширину подбирают такую, чтобы почернение линии Cu 244,I64 нм было в пределах 0,7 - I,0;

4. Фотографируемый участок спектра - 240 - 3I0 нм;

5. Сила тока дуги - I0 а;

6. Проявитель стандартный № I.

Перед щелью устанавливают трехступенчатый кварцевый ослабитель; эталоны и пробы сжигают по три раза в разбивку (каждую серию на одной пластинке); фотопластинки обрабатывают в строго постоянных условиях (температура проявителя, продолжительность проявления и т.п.). После обработки фотопластинок фотометрируют линии, указанные в табл.3.

---

x) Требования к точности анализа наиболее жестки для окиси кремния.

Таблица 3

Аналитические пары линий и интервалы определяемых содержаний

Определяемый компонент	Интервалы определяемых содерж.	Аналитическая линия, нм	Линия сравнения, нм
SiO_2	8 - I00	Si I 243,5I5	Cu I 244,I64
		Si I 298,765	Cu I 30I,084
Al_2O_3	I - 4	Al I 257,540	Cu I 30I,084
	4 - 25	Al I 265,~~543~~ 249	-"-
ΣFe_2O_3	0,3- 4	Fe I 27I,902	Cu I 30I,084
	I - I0	Fe I 302,403	-"-
CaO	0,3- 2	Ca II 3I5,887	Sr I 293,I83
	I - 20	Ca I 300,686	-"-
MgO	0,4 - I0	Mg I 277,983	Cu I 30I,084
		Mg I 278,I42	-"-
TiO_2	0,I - 3	Ti I 295,6I2	Cu I 30I,084
MnO	0,05- 0,2	Mn I 280,I08	Cu I 30I,084

Аналитические линии кремния и линии сравнения фотометрируют последовательно в каждом спектре. При фотометрировании используют те ступеньки ослабителя, на которых почернения находятся в линейной области характеристической кривой фотопластинки.

По данным фотометрирования находят разности почернений (ΔS) линий элементов, входящих в определяемые окислы, и линий сравнения. Значения ΔS для трех параллельных спектров усредняют. По средним значениям ($\overline{\Delta S}$) для эталонов строят градуировочные графики в координатах $\overline{\Delta S}$, $\lg C$.

где С – содержание определяемого окисла в эталонах. Градуировочные графики для определений окисей кремния и магния строят по средним значениям $\overline{\Delta S}$ ($\overline{\overline{\Delta S}}$) для обеих аналитических пар линий (см.табл.3).

Содержание определяемых окислов C_n в анализируемых пробах находят по градуировочным графикам. Если проба предварительно прокаливалась, то содержание (C_n) определяют по формуле:

$$C_n = C_r \frac{m_2}{m_1},$$

где C_r – содержание окисла, найденное по градуировочному графику;

m_1 – навеска пробы, взятая для прокаливания, г;

m_2 – ее вес после прокаливания, г.

Если содержание какого-либо окисла в пробе превышает верхний предел определяемых содержаний (см.табл.3), то для определения содержания этого окисла повторно анализируют пробу, предварительно разбавив ее истертым до -200 меш и просушенным чистым природным кварцем, а результат анализа умножают на коэффициент разбавления.

Точность и правильность анализа рекомендуется контролировать по сумме содержаний семи окислов, определяемых спектрографически по настоящей методике, окислов калия и натрия, определяемых пламенно-фотометрическим методом, и потери при прокаливании. При отклонении этой суммы за пределы I00 ± 2% анализ следует повторить.

Литература

I. Берман Е.А. Спектрографическое определение основных элементов в геологических минералах. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. № 4, "Наука", Новосибирск, 1966.

2. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ. Москва, ВИМС, 1973.

3. Спектрографическое определение кремния, алюминия, железа, кальция, марганца и титана в зернах отдельных минералов и в малых навесках горных пород. Инструкция НСАМ № 62-С, ВИМС, Москва, I968.

4. Ярмульник В.Е., Козак С.А. Ж. прикладной спектроскопии, I967, 6, № 5.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52 - Х № 58 - Х	№ I08 - Х
№ 92 - Х	№ II3 - Х
№ 90 - Х	№ II5 - Х
№ 9 -ЯФ	№ II6 - ЯФ

Сдано в печать 31.X.73г. Подписано к печати 2.I.74г.
Л-53504 Заказ № 66/73 Тираж 600
Ротапринт ОЗП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
П.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют , - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru