МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 88-С

СТРОНЦИЙ И БАРИЙ

МОСКВА
1969

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, § 8. 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 № 88-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 88 - С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб -Ш категория

/ Протокол № 16 от 23.VI.69 г. /.

Председатель НСАМ	В.Г. Сочеванов
Председатель секции спектральных методов	А.К. Русанов
Ученый секретарь	Р.С. Фридман

Инструкция № 88-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 16 от 23 июня 1969 г. / и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 сентября 1969 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И МИНЕРАЛАХ x)

Сущность метода

Разработанный А.К. Русановым, В.М. Алексеевой и Г.В. Ильясовой в 1967 г. метод определения стронция и бария является усовершенствованным вариантом методики тех же авторов по определению стронция [3]. Метод заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из каналов двух угольных электродов в дуге переменного тока и в измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом.

Основное затруднение при спектральном определении стронция и бария вызывается зависимостью интенсивности их линий от содержания в анализируемой пробе элементов с низкими потенциалами ионизации. Этого влияния можно избежать разбавлением проб углекислым кальцием. Углекислый кальций должен содержать минимальное количество стронция и бария, которое определяют методом добавок. Рекомендуется использовать углекислый кальций "спектральной чистоты", в котором обычно содержится не более 0,001-0,002% окисей стронция и бария. Это же вещество используется в качестве основы для изготовления стандартных образцов.

---

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, 1969 г.

Буферная смесь состоит из 9 весовых частей угольного порошка и I весовой части углекислого натрия. Угольный порошок способствует более равномерному испарению вещества. Соль натрия стабилизирует условия возбуждения спектра и снижает влияние изменения состава образцов, содержащих щелочи, на результаты определения стронция и бария.

Стронций определяют по наиболее интенсивной линии S_2 I 4607,34 Å. Так как эта линия является резонансной и склонна к самообращению, то при содержании более 0,2% окиси стронция пробу разбавляют в соответствующее число раз углекислым кальцием. Для определения содержания бария пользуются двумя линиями: линия 4554,04 Å также является резонансной и служит для определения содержаний, не превышающих 0,02% окиси бария. По линии Ва П 4934,09 Å определяют более высокие содержания. Для того, чтобы одновременно определять возможно бо́льший интервал содержаний стронция и бария, спектры образцов фотографируют через трехступенчатый ослабитель.

Элементом сравнения служит хром, который при введении в образец в виде окиси испаряется приблизительно одновременно со стронцием и барием.

Для анализа используют дифракционный спектрограф ДФС-8 (дисперсия 6 Å/мм), позволяющий отделить аналитические линии стронция и бария от близлежащих полос циана.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. Градуировочные графики строят в координатах [ΔS ; $\lg C$]; при этом используют искусственные стандартные образцы, состоящие из углекислого кальция, в который вводят рассчитанные количества стронция и бария.

При изменении химического состава анализируемых образцов в следующих пределах в результатах анализа не возникает существенных систематических ошибок:

0–100% SiO_2 ;	0–40% Al_2O_3 ;	0–40% Fe_2O_3
0–100% $CaCO_3$;	0–40% MgO ;	0–35% $Na_2O + K_2O$

Методика предназначена для определения 0,0I-I% SrO и 0,0I-0,3% BaO в силикатных горных породах, известняке, доломите, а также в таких материалах, как кальцит, арагонит, апатит.

Точность определения стронция укладывается в допустимые расхождения /см.табл.I / для содержания 0,I-I,0% SrO при условии, что образцы, содержащие более 0,5% SrO, анализируют дважды. Для содержаний 0,0I-0,I% SrO, для которых допустимые расхождения отсутствуют, расхождения между повторными определениями не превышают 60% / по опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа /.

Для содержания 0,3; 0,I и 0,0I% BaO расхождения между повторными определениями по опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа ~~составляют~~ не превышают соответственно 30,35 и 60%.

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Содержание SrO, %%	Допустимые расхождения отн. %%
0,5 - 0,99	26
0,2 - 0,499	4I
0,I - 0,I99	4[illegible]

Реактивы и материалы

I. Барий углекислый, х.ч.

2. Кальций углекислый, ч.д.а. " для спектрального анализа ", содержащий не более 0,003% стронция и бария / каждого /.

3. Натрий углекислый безводный, ос.ч.

4. Стронций углекислый, х.ч.

5. Окись хрома, ч.д.а.

6. Спирт этиловый.

. Купферон, [illegible] спиртовый [illegible].

8. Угли спектральные марки С-I диаметром 6 мм и угольный порошок, истертый до крупности - 200 меш.

9. Фотопластинки "микро" чувствительностью I6 или 22 ед. ГОСТа, размером I3 х I8 см.

I0. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

II. Буферная смесь.

Для приготовления I00 г буферной смеси отвешивают I,50 г окиси хрома, I0,0 г углекислого натрия и 88,5 г угольного порошка. Все материалы должны быть предварительно истерты до крупности - 200 меш. В ступку помещают 5 - 6 г углекислого натрия и всю окись хрома и тщательно истирают. Добавляют остальную часть углекислого натрия и снова тщательно истирают. Таким же образом в два приема добавляют угольный порошок / сначала 25-30 г, потом все остальное /. Полученная смесь содержит I,5% окиси хрома, I0% углекислого натрия и 88,5% угольного порошка.

I2. Основа для приготовления стандартных образцов. В качестве основы используют углекислый кальций, в котором содержание стронция и бария устанавливают методом добавок. При этом придерживаются указанных ниже /см."Ход анализа"/ условий получения спектрограмм. Стронций и барий в основе определяют не менее, чем из трех отдельных навесок / по три параллельные экспозиции /, и полученные результаты усредняют.

I3. Стандартные образцы.

В ступку помещают I,425 г углекислого стронция и I,287 г углекислого бария и тщательно истирают с добавлением спирта. Добавляют 7,288 г основы и снова тщательно истирают с добавлением спирта. Полученный исходный стандартный образец содержит по I0,0% SrO и BaO.

Отвешивают 3,000 г этого стандартного образца и 27,00 г основы. Приблизительно 6-7 г основы и всю навеску стандартного образца тщательно перемешивают в ступке с добавлением спирта. Добавляют оставшуюся часть основы и снова перемешивают. Получают 30 г стандартного образца, содержащего по I,00% SrO и BaO.

Отвешивают 4,000 г полученного стандартного образца и 16,00 г основы. Помещают в ступку приблизительно 4 г основы и всю навеску стандартного образца и тщательно перемешивают с добавлением спирта. Добавляют оставшуюся часть основы и снова перемешивают. Получают 20 г стандартного образца, содержащего по 0,20% SrO и BaO.

Стандартные образцы, содержащие по 0,10; 0,050; 0,025; 0,00625; 0,00312% SrO и BaO, готовят последовательным разбавлением предыдущего стандартного образца основой в весовом отношении 1:1. Перемешивают тем же способом, что и при изготовлении стандартного образца. Истинное содержание стронция и бария в стандартном образце складывается из введенного содержания и содержания их в основе, найденного методом добавок[x].

Для получения рабочих стандартных образцов каждый образец смешивают с шестикратным количеством буферной смеси.

Аппаратура и принадлежности

1. Дифракционный спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр./мм.
2. Генератор ДГ-2; высокочастотный разряд отключают.
3. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 15 а. Реостат подключают к клеммам генератора ДГ-2.
4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Весы аналитические АДВ-200 или другой марки.
7. Весы торзионные ВТ-500.
8. Станок и фрезы для заточки электродов.
9. Ступка агатовая или яшмовая.

---

x) Основа может быть использована в качестве стандартного образца с наименьшим содержанием стронция и бария.

Ход анализа

Анализ силикатных горных пород

Навеску 0,0200 г анализируемого образца, истертого до крупности -200 меш, 0,0400 г углекислого кальция и 0,360 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью воронки и стержня наполняют отверстия четырех угольных электродов, имеющих следующие размеры:

диаметр электрода - 3 мм;
диаметр высверленного канала - 1,5 мм;
глубина канала - 8 мм;
длина проточенной части - 12 мм.

Поверхность смеси смачивают раствором купферона и электроды просушивают под электрической лампой в течение 20-30 минут. Два электрода устанавливают в штатив и при помощи световой проекции выводят на оптическую ось на расстоянии 1,5 мм друг от друга. Дугу зажигают сведением электродов при 8 а, затем постепенно увеличивают силу тока до 15 а. Спектр экспонируют до полного выгорания пробы, на что требуется 2,5-3 мин. Величину дугового промежутка 1,5 мм в течение всей экспозиции поддерживают постоянной.

Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют дважды. Спектрограмму получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-8 с решеткой 600 штр./мм; спектр I порядка.
2. Для поглощения спектра II порядка устанавливают бесцветный стеклянный фильтр.
3. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.
4. Ширина щели 0,020 мм.
5. На щель устанавливают трехступенчатый ослабитель.
6. Фотографируемый участок спектра 4330 Å - 5410 Å.
7. Фотопластинки "микро", чувствительностью 16 или 22 ед. ГОСТа, размером 13 х 18 см.

8. Проявитель метоловый мягкий[2] состава[2]:

метол - 3 г;
сульфит натрия безводный - 15 г;
сода безводная - 12 г;
бромистый калий- 0,4 г;
воды до 1 литра.

Продолжительность проявления при 20°С около 7 мин. После обработки фотопластинок фотометрируют линии стронция, бария и хрома, приведенные в таблице 2. Перекрытия аналитических линий линиями других элементов не наблюдается.

Таблица 2

Аналитические линии и интервалы определяемых содержаний стронция и бария

Аналитическая линия, Å		Пропускаемость ступени ослабителя, %	Интервал определяемых содержаний, %
Sr	I 4607,34	100	0,003 - 0,01
		50	0,005 - 0,03
		10	0,02 - 0,2
Ba	II 4554,04	10	0,003 - 0,02
Ba	II 4934,09	100	0,003 - 0,02
		50	0,01 - 0,1
		10	0,1 - 0,5
Cr	I 4626,19	10	линия сравнения

По результатам фотометрирования находят разность почернения / ΔS / линий стронция /бария/ и хрома. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

По спектрам стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах / ΔS ; $\ell g C$ /, где С - содержание стронция /бария/ в стандартных образцах.

Типичные градуировочные графики представлены на рис.1и 2.

По графикам находят содержание стронция /бария/ в смеси образца и основы /разбавление буферной смесью учитывать не следует, так как таким же образом разбавлялись стандартные образцы/.

Если содержание стронция окажется более 0,2%, то образцы анализируют снова, предварительно разбавив их основой /см.ниже /.

Содержание стронция /бария/ в образце находят по формуле: $C_{обр} = KC_{см} - (K-1)\cdot c$

$C_{обр}$ - содержание стронция /бария/ в анализируемом образце / в навеске/

$C_{см}$ - содержание стронция /бария/, найденное по графику.

c - содержание стронция /бария/в основе/примесь/.

K - коэффициент разбавления образца.

Очевидно, что $K = \frac{m_{обр} + m_{осн}}{m_{обр}}$,

где $m_{обр}$ и $m_{осн}$ - навески образца и основы.

Для силикатных горных пород K=3, и поэтому

$$C_{обр} = 3C_{см} - 2c$$

Если содержание стронция в образце составляет 0,5 - 0,6%, то такой образец анализируют снова /из новой навески/; как результат анализа принимают среднее из двух определений.

Анализ известняка, доломита, кальцита, арагонита

Если предполагаемое содержание стронция не превышает 0,2%, то навеску 0,0200г анализируемого образца смешивают с 0,120 г буферной смеси и поступают далее, как описано выше. Поскольку анализируемые и стандартные образцы смешивают с буферной смесью в одном и том же соотношении, то результаты анализа получают непосредственно по градуировочному графику[x].

Если предполагаемое содержание стронция составляет 0,2- 0,5%, то анализ выполняют в точности по схеме анализа силикатных горных пород.

x) В этом случае чувствительность анализа составляет около 0,003% SrO (BaO).

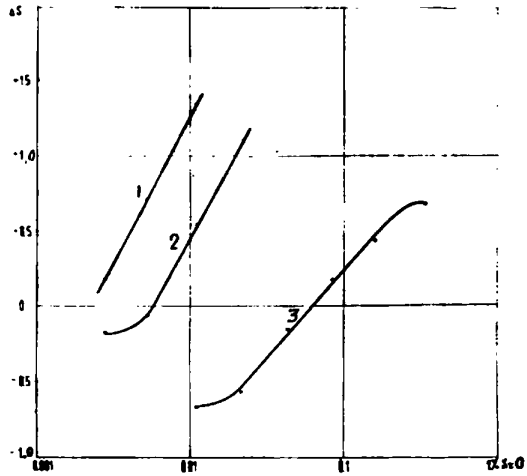

Рис. I. Градуировочные графики для определения стронция. I,2,3 - ступеньки ослабителя с пропускаемостью I00, 50 и I0% соответственно.

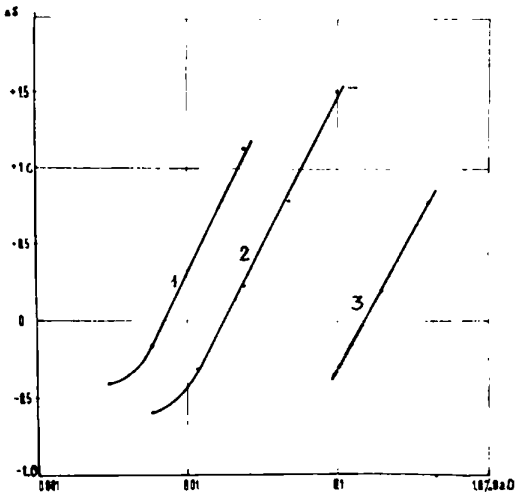

Рис. 2. Градуировочные графики для определения бария по линии Ва П 4934,09 Å .
I,2,3 - ступеньки ослабителя с пропускаемостью I00, 50 и I0% соответственно.

Анализ образцов, содержащих более 0,5% SrO

Если предполагаемое содержание стронция превышает 0,5%, то навеску 0,0200 г анализируемого образца тщательно смешивают с 0,180 г основы с добавлением спирта и просушивают в сушильном шкафу. Навеску 0,0200 г полученной смеси и 0,120 г буферной смеси тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Далее поступают как при анализе силикатных пород.

В этом случае К = 10 и $C_{обр}$ = 10С-9 с.

Анализ выполняют повторно из новой навески и полученные результаты усредняют.

Литература

1. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности воспроизводимости/ результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства Геологии СССР, 1968 г.

2. Микулин В.П. Фоторецептурный справочник для фотолюбителей. Изд-во "Искусство", М.,1960,стр. 72(рецепт № 19).

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

Сдано в печать 22.7.69. Подп.к печ.13.XI.69 г.
Д72538 Заказ 71. Тираж 600 экз.

Ротапринт ОЭП 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