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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 83-С

ОЛОВО

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 № 83-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯННЫХ РУДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

МОСКВА, 1969 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от I8 мая I964 г. инструкция № 83 - С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - Ш категория - при содержаниях олова от 0,05 до 0,I99 %, для анализа технологических продуктов - IУ категория - при содержаниях олова от 0,2 до 0,99 % и для анализа рядовых геохимических проб -УI категория-при содержаниях олова от 0,002 до 0,05%.

/ Протокол № I4 от 26 декабря I968 г. /

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

Инструкция № 83-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам / протокол № 14 от 26.XII. 68г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1 мая 1969г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛОВА В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ОЛОВЯННЫХ РУДАХ x)

Сущность метода

Метод спектрографического определения олова предложен Р.Д. Герасимовым в 1967 г. Метод основан на принципах, изложенных в работах Заворотновой Г.И. [1,2], Знаменского Е.Б. и др.[4].

Метод 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.

Важной особенностью методики является значительное / 1:9 / разбавление пробы буферной смесью, состоящей из 9 весовых частей спектрально чистого угольного порошка и 1 весовой части фтористого натрия. Смесь содержит также 0,007% двуокиси германия / элемент сравнения/. Такое сильное разбавление резко снижает влияние основных компонентов пробы на результаты анализа, и методика становится достаточно универсальной . Поэтому для анализа широкого круга проб можно

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией Северо-Западного Геологического Управления, 1968 г.

пользоваться единым комплектом стандартных образцов.

Присутствие в составе буферной смеси химически активных веществ-фтористого натрия и углерода -делает результаты анализа практически независящими от минеральной формы олова. Восстановление олова углем и последующее его фторирование способствует также быстрому испарению олова из пробы и позволяет сократить время экспозиции при съёмке спектра до I минуты.

Для возбуждения спектра используют активизированную дугу переменного тока / сила тока 20 а /, горящую между вертикально расположенными угольными электродами. Пробу помещают в каналы как нижнего, так и верхнего электродов.

Спектр регистрируют фотографически на среднем кварце - вом спектрографе / ИСП-30, ИСП-28, ИСП-22 /.

Влияние нестабильности источника возбуждения на результаты анализа уменьшают,используя германий в качестве внутреннего стандарта. Двуокись германия в выбранном режиме источника испаряется приблизительно одновременно с оловом. Потенциалы ионизации олова и германия / 7,34 и 7,88 эв соответственно/ и потенциалы возбуждения аналитических линий этих элементов / Sn I 2839,99 A^0- 4,78 эв; Ge I 265I,I8- 4,85 эв / близки. Это также уменьшает влияние основных компонентов пробы на результаты анализа.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. Стандартными образцами / эталонами / служат порошки любой силикатной горной породы / лучше кислой: гранита или диорита /, в которые путем последовательного разбавления вводят дозированные количества олова в виде двуокиси олова / SnO_2 /.

Следует обратить внимание на тщательность предварительного измельчения анализируемых проб / крупность частиц должна быть не более - 200 меш) . Несоблюдение этого требования приводит к неравномерному распределению касситерита в образце, так как ввиду его высокой твердости в процессе перемешивания он уже больше не измельчается.

Существенная систематическая ошибка при определении олова отсутствует, если состав анализируемых проб лежит в следующих пределах:

SiO_2	- от	0	до	100%
Al_2O_3	- от	0	до	50%
CaO	- от	0	до	55%
MgO	- от	0	до	25%
Fe_2O_3	- от	0	до	30%
K_2O и Na_2O	- от	0	до	12%
CO_2	- от	0	до	45%

На аналитическую линию Sn I 2889,99 Å накладываются линии Mn I 2840,00 Å и Cr II 2840,02 Å, появляющиеся при содержании этих элементов по 1% [x].

При высоких концентрациях свинца /более 5% / или ниобия / более 0,5% / в качестве линии сравнения вместо Ge 2651, 18 Å следует использовать линию Ge 2709,63 Å.

Методика не применима при содержании в образцах более 0,01% германия.

Методика проверялась на пробах руд кварц-касситеритовых, сульфидно- касситеритовых и скарновых месторождений олова.

Методика предназначена для определения олова в самых разнообразных горных породах / изверженных, осадочных, метаморфических) и оловянных рудах при содержании его от 0,002 до 1%.

Точность анализа укладывается в допустимые расхождения, приведенные в табл. 1, для содержаний 0,05-0,199 % олова и в удвоенные допустимые расхождения для содержаний 0,2- 0,99% олова. Для содержаний 0,002-0,05% олова, для которых допустимые расхождения отсутствуют, их значения фак -

---

x) Если необходимо определить олово в пробах , содержащих большие количества хрома или марганца, следует применять спектрограф большой дисперсии / ДФС-13 или ДФС-8 / и использовать аналитическую линию Sn I 3175,05Å .

тически не превышают 40% / по опыту работы спектральной лаборатории ЦД СЗГУ /.

Таблица I

Допустимые расхождения [5]

Фиксированные значения интервалов содержаний, абс. %%	Допустимые расхождения отн.%%
0,5 - 0,99	I9
0,2 - 0,499	23
0,I - 0,I99	37
0,05- 0,099	47

Реактивы и материалы

I. Натрий фтористый , ч.

2. Германий, двуокись.

3. Олово, двуокись, ч.

4. Спирт этиловый, ректификат.

5. Обычные реактивы и принадлежности для фоторабот.

6. Гранит, диорит, габбро или другая горная порода, истертая до крупности - 200 меш, содержащая не более 0,00I--0,003% олова / устанавливают подуколичественным методом /.

7. Угли спектральные марки С-3 или С-4 диаметром 6 мм и угольный порошок из угля этих марок крупностью - 200 меш.

8. Фотопластинки "спектрографические, тип I", чувствительностью I,0 или I,2 ед. ГОСТа, размером 9хI2 см.

9. Угольный порошок, содержащий I% двуокиси германия. Отвешивают 9,900 г угольного порошка и 0,I00 г двуокиси германия. В небольшую ступку помещают приблизительно 0,5 г угольного порошка и всю двуокись германия и тщательно истирают. Добавляют еще около 2 г угольного порошка и снова тщательно истирают. Добавляют оставшееся количество угольного порошка и истирают в третий раз. Полученный поро-

нок содержит I% двуокиси германия.

I0. Буферная смесь. Для приготовления I00 г буферной смеси отвешивают 0,700 г угольного порошка, содержащего I% двуокиси германия, I0,00 г фтористого натрия и 89,30 г угольного порошка. Все материалы должны быть истерты до крупности- 200 меш. В небольшую ступку помещают приблизительно I,5 г фтористого натрия и весь угольный порошок, содержащий I% двуокиси германия. Смесь тщательно истирают. Добавляют еще около 3 г фтористого натрия и снова тщательно истирают. Таким же образом порциями добавляют оставшийся фтористый натрий, а затем угольный порошок с таким расчетом, чтобы каждый раз смесь разбавлялась не более, чем в 3-4 раза . По мере увеличения количества смеси содержимое ступки переносят в ступку большего размера. Полученная смесь содержит I0% фтористого натрия , 0,007% двуокиси германия и 90% угольного порошка.

II. Основа для приготовления стандартных образцов. В качестве основы используют порошок гранита, диорита, габбро или другой горной породы. Если эта основа содержит заметные количества олова, то его определяют методом добавок и учитывают. При этом придерживаются указанных ниже / см." Ход анализа " / условий получения спектрограмм. Олово в основе определяют не менее, чем из трех отдельных навесок / по три параллельных экспозиции /, и полученные результаты усредняют.

В качестве основы можно использовать также смесь химических реактивов / окислов, углекислых солей /, имитирующую химический состав гранита. Смесь прокаливают при температуре 800-I000 ^{0}С для удаления воды, углекислого газа и частичного спекания ее компонентов и затем измельчают до крупности -200 меш.

I2. Стандартные образцы. Отвешивают I,2696 г двуокиси олова и 8,7304 г основы. В ступку помещают приблизительно 2 г основы и всю двуокись олова и тщательно истирают с добавлением спирта. Добавляют оставшуюся основу и снова тщательно истирают с добавлением спирта. Полученный исходный стандартный образец содержит I0% олова.

Стандартные образцы, содержащие 3%; I%; 0,5%; 0,2%; 0,I%; 0,03%; 0,0I% и 0,003% олова [x], готовят последовательным разбавлением исходного стандартного образца основой в весовом соотношении 3:7, I:2 и I:I. Перемешивают тем же способом, что и при приготовлении исходного стандартного образца. Стандартные образцы изготовляют в таком количестве, которое может обеспечить примерно годовую потребность лаборатории.

Для получения рабочих стандартных образцов каждый образец смешивают с девятикратным количеством буферной смеси. Стандартные образцы изготовляют в таком количестве, чтобы при полном израсходовании буферной смеси почти полностью были израсходованы и рабочие стандартные образцы. Вновь изготовленную буферную смесь следует заново смешивать со стандартными образцами. Использование смесей стандартных образцов со старым буфером для анализа проб, разбавленных вновь приготовленной буферной смесью, недопустимо.

Аппаратура и принадлежности

I. Спектрограф ИСП-30 /ИСП-22, ИСП-28 / с трехлинзовой осветительной системой.
2. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.
3. Генератор дуги ДГ-2.
4. Балластный реостат на 20 а. Реостат подключают к клеммам генератора ДГ-2.
5. Микрофотометр МФ-2 .
6. Ослабитель платиновый девятиступенчатый.
7. Весы торзионные ВТ на 500 или I000 мг или аналитические.
8. Ступка агатовая или яшмовая.

---

x) Содержание олова в стандартных образцах указано без учета его примеси в основе. Чтобы найти истинное содержание олова в образцах, надо к рассчитанным содержаниям добавить содержание его в основе, найденное методом добавок.

9. Станок и фрезы для заточки электродов.
10. Секундомер .

Ход анализа

Навеску 0,030 г анализируемого образца, истертого до крупности - 200 меш, и 0,270 г буферной смеси тщательно перемешивают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью с помощью воронки и стержня наполняют отверстия четырех угольных электродов, имеющих следующие размеры:

1. Внешний диаметр электрода -4 мм;
2. Диаметр канала - 2 мм;
3. Глубина канала - 4 мм;
4. Длина проточенной части - 10 мм.

Два подготовленных электрода с пробой устанавливают в дуговой штатив и выводят на оптическую ось на расстоянии 2 мм друг от друга. Включают генератор ДГ-2 и экспонируют спектр в течение 1 минуты при силе тока 20 а. Величину межэлектродного промежутка 2 мм поддерживают постоянной в течение всей экспозиции. Положение концов электродов контролируют по экрану промежуточной диафрагмы, установленной перед второй линзой осветительной системы. Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют дважды / образец , содержащий 0,003% олова - трижды /.

Для анализа применяют кварцевый спектрограф средней дисперсии ИСП-30 или др. при ширине щели 0,015 мм и высоте 0,65 мм / ограничивают диафрагмой /. Регистрируют область спектра 2380 - 2880 Å. Закрывая половину фотопластинки шторкой кассеты, а затем переворачивая фотопластинку в кассете на 180^{0}, на одной фотопластинке формата 9 х 12 см фотографируют до 150 спектров.

Фотопластинки проявляют в стандартном проявителе № 1 в течение времени, указанного на упаковке фотопластинок.

Условия проявления / время, температура проявляющего раст - вора / поддерживают строго постоянными.

На нескольких /3-4/ фотопластинках с одним и тем же номером эмульсии фотографируют заранее спектр железа через девятиступенчатый ослабитель. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм со свежезаточенны - ми торцами и экспонируют спектр при тех же условиях / источник дуги, время экспозиции, ширине щели спектрографа/, что и образцы, только силу тока уменьшают до 6 а. Для уменьшения количества света уменьшают высоту выреза в диафрагме на второй линзе; кроме того, можно установить в плоскости диафрагмы мелкую металлическую сетку. По маркам интенсивности ослабителя строят [6] усредненную характеристическую кривую фотоэмульсии в координатах (S;lg J) для области постоянного контраста /2600-3100 Å /. Эту кривую используют в течение всей работы с фотопластинками данного номера эмульсии. Раз в месяц ее постоянство контролируют.[x)]

На микрофотометре МФ-2 фотометрируют аналитические линии олова, фон возле них на расстоянии 0,08-0,09 мм в ко - ротковолновую сторону по его минимальному значению и линию сравнения Ge 2651,18 Å [xx)].

В таблице 2 приведены / по данным А.Н. Зайделя и др.[3]/ длины волн аналитических линий олова и линий мешающих определению элементов.

---

x) Если определение олова выполняют не регулярно, а от случая к случаю, то вместо усредненной строят характе - ристическую кривую для каждой фотопластинки.

xx) Фон возле линии сравнения не учитывают, так как его интенсивность мала по сравнению с интенсивностью линии.

Таблица 2

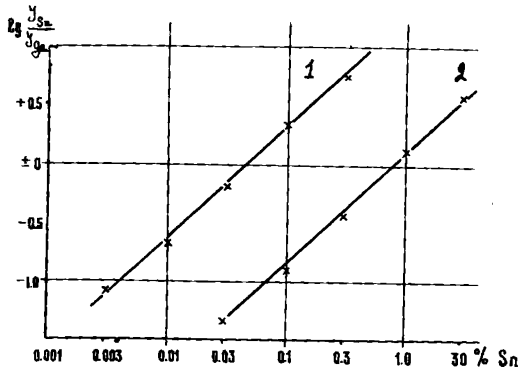
Аналитические линии, интервалы определяемых содержаний олова и мешающие линии

Аналитическая линия, Å	Интервал определяемых содержаний олова %	Мешающие элементы		
		Длина волны мешающей линии Å		Приблизительное содержание элемента %%
Sn I 2839,99	0,002-0,3	Mn I 2840,00		I
		Cr II 2840,02		I
Sn I 2421,70	0,06 -3	Co I 2421,69		3
Ge I 2651,18	линия сравнения	Pb I 2650,4		5
		Nb II 2651,12		0,5
Ge I 2709,63	-"-	Mn II 2709,63		10
		W 2709,75		5

По усредненной характеристической кривой фотопластинок с помощью расчетной доски [6] переходят от почернения линий к логарифмам их интенсивностей и учитывают фон [x]. Далее находят значения $\lg \frac{J_{Sn}}{J_{Ge}}$, где J_{Sn} и J_{Ge} -интенсивности линий олова и германия. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

По спектрам стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах ($\lg \frac{J_{Sn}}{J_{Ge}}$; $\lg C$), где C - содержание олова в стандартных образцах. Градуировочные

x) Можно использовать электронно- вычислительную машину, например, "Минск -I" [7], что в несколько раз сократит время, затрачиваемое на вычисления.



Градуировочные графики для определения олова: I по линии Sn I 2839,99 Å ; 2. по линии Sn I 2421,70 Å .

графики должны быть прямолинейны для приведенных в табл.2 интервалов содержаний. Примерные градуировочные графики представлены на рисунке.

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

При определении 0,03-0,3% олова по линии 2839,99 Å и 0,1-1% олова по линии 2421,70 Å строят градуировочные графики в координатах / ΔS ; lgC /. В этом случае анализ значительно упрощается, так как не нужно измерять фон и переходить от почернения линий к их интенсивностям.

Литература

I. Заворотнова Г.И. Влияние химических реакций на время испарения олова из канала угольного электрода. Ж.аналит. химии,1965,20,№ 6, 671-675.

2 . Заворотнова Г.Й. Спектральный метод опрделения олова в рудах. Бюлл. научно-технич. информации,ЦНИИОЛОВО, 1962, № 2, 61-77.

3. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М.,Шрейдер Е.А. Таблицы спетральных линий. М.,Физматгиз ,1962.

4. Знаменский Е.Б., Пополитов Э.И., Легейдо В.А. К геохимии олова в гранитоидах. В сб. " Геохимия редких элементов в изверженных горных породах". "Наука",М., 1964, стр.47-56.

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

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

7. Шейнина Г.А.,Шейнин А.Б. Применение электронной вычислительной машины для автоматизации массовых спектроаналитических расчетов. Ж.прикл.спектроскопии,1967,№2,264-267.

Сдано в печ. 5.5.69г ..одписано к печ.25.УП.69 г.
Л72161 Зак.. № 33 Тираж 600

Ротапр.. - 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