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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 62-С

КРЕМНИЙ, АЛЮМИНИЙ, ЖЕЛЕЗО, КАЛЬЦИЙ, МАГНИЙ, МАРГАНЕЦ И ТИТАН

МОСКВА
1968

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 № 62-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА И ТИТАНА В ЗЁРНАХ ОТДЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И В МАЛЫХ НАВЕСКАХ ГОРНЫХ ПОРОД

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)
Москва, 1968 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 62-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых геохимических проб - УI категория.

(Протокол № 9 от 29.XII.66г.)

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

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректоры: Л.Д.Шалина
Н.Т.Осипенко

Сдано в печать I2.УШ.67г. Подписано к печати 9/I-68г.
Л53068 Заказ № 58 Уч.изд.л.0,7 Тираж 550

Москва, Старомонетный пер.29. ОЭП ВИМСа

Инструкция № 62-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 9 от 29.XII.66 г./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с 31 августа 1967 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА, КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, МАРГАНЦА И ТИТАНА В ЗЕРНАХ ОТДЕЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ И В МАЛЫХ НАВЕСКАХ ГОРНЫХ ПОРОД[x/]

Сущность метода

Метод определения кремния, алюминия, железа, кальция, магния, марганца и титана, разработанный Е.Ю.Пантелеевой и А.К.Русановым, основан на испарении анализируемого образца /в смеси с буферным порошком/ из канала угольного электрода в дуге переменного тока и измерении интенсивности спектральных линий фотографическим методом.

Чтобы устранить влияние состава образцов на результаты анализа и повысить воспроизводимость анализа, исходную навеску сильно /примерно в 40 раз/ разбавляют буферной смесью, состоящей из угольного порошка и углекислого стронция, в отношении 2:1.

Добавление соли стронция, обладающего сравнительно низким потенциалом ионизации /5,69 эв/, обеспечивает стабилизацию темпе-

---

[x/] Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ВИМСа, 1966 г.

ратуры пламени дуги, повышает воспроизводимость и устраняет влияние валового состава образцов на результаты спектрального анализа. Кроме того, при разбавлении пробы углекислым стронцием интенсивность спектральных линий ослабляется незначительно, что позволяет сохранить достаточно высокую чувствительность анализа при таком сильном разбавлении и ограничиться навеской I мг.

В качестве элемента сравнения используется медь, которая при введении в образцы в виде окиси меди испаряется приблизительно одновременно с определяемыми элементами.

Для получения и фотографирования спектра используется спектрограф ДФС-I3 с решеткой 600 штр./мм.

Ввиду того, что чувствительность фотопластинок зависит от длины волны, а аналитические линии расположены в широком интервале длин волн, при выбранных условиях анализа в коротковолновой области /2500-2800Å/ фон не появляется.

Анализ выполняют по методу трех эталонов. Стандартными образцами служат природные образцы горных пород и минералов различного состава, многократно проанализированные надежными химическими методами, а также искусственные смеси, приготовленные из окислов и карбонатов.

Если на анализ поступает большое количество материала, то должна быть обеспечена представительность навески. Для этого пробу сокращают квартованием, дополнительно истирают и берут навеску 5-I0 мг .

Методика предназначена для анализа минералов породообразующих элементов /силикаты, карбонаты, окислы, фосфаты/, а также горных пород различного состава.

Методика опробована при анализе пироксенов, амфиболов, слюд, гранатов, турмалина, кальцита, магнезита, апатита, боксита и извер-

женных горных пород различного состава.

При анализе минералов достаточна навеска I мг.

Методика неприменима для анализа материала, содержащего более I0% **MnO** и более 50% **TiO_2**

О точности /воспроизводимости/, достигаемой при использовании данной методики, можно судить по таблице I.

Таблица I

Точность /воспроизводимость/ определения породообразующих элементов[x/]

Определяемый компонент	Концентрация, %	Точность /коэффициент вариации/, %	Определяемый компонент	Концентрация, %	Точность /коэффициент вариации/, %
SiO_2	80	4,8	**MgO**	30	4,4
-"-	20	I0	-"-	I0	5,5
Al_2O_3	20	4,7	-"-	I	I3
-"-	5	8,5	-"-	0,2	22
-"-	2	8,5	**MnO**	0,5	I2
Fe_2O_3	20	6,8	-"-	0,I	II
-"-	5	7,2	-"-	0,05	I7
-"-	I	II	**TiO_2**	I0	5,0
-"-	0,2	I3,5	-"-	I	8,2
CaO	30	3,5	-"-	0,I	I3
-"-	I0	6,5			
-"-	I	II,5			
-"-	0,5	I5			

x/ По опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа.

По точности /см.табл.2/ методика соответствует утвержденным допустимым расхождениям, подсчитанным по данным химического анализа больших навесок /табл. 3/, или удвоенной величине их. В отдельных случаях точность превышает удвоенные допустимые расхождения: при таком условии анализ может быть выполнен только ориентировочно.

Таблица 2

Соответствие точности методики существующим допустимым расхождениям

Определяемый компонент	Интервал концентраций, соответствующий допустимым расхождениям, %	Интервал концентраций, соответствующий удвоенным допустимым расхождениям, %	Интервал концентраций, соответствующий более, чем удвоенным допустимым расхождениям[x], %
SiO_2	-	-	20-80
Al_2O_3	I-3	3 - 30	-
Fe_2O_3	0,I - I	I - I0	I0-30
CaO	0,2 - 2	2 - 30	30-50
MgO	0,2 - I	I - 30	-
MnO	0,02-0,2	0,2 - 0,5	0,5-3
TiO_2	0,I - 2	2 - I0	-

[x] Допустимые расхождения по опыту работы спектральной лаборатории ВИМСа составляют при содержании 20-80% SiO_2 соответственно I5-7%; при I0-30% Fe_2O_3 - I0%.

Таблица 3

Допустимые расхождения[I]

Определяемый компонент	Содержание, %	Допустимые расхождения, %
Кремний, двуокись	30 - 50	2,5 - I,5
Алюминий, окись	20 - 50	5 - 2
	5 - 20	9 - 5
	I - 5	20 - 9
Железо, окись	I0 - 30	4 - 2
	5 - I0	9 - 4
	I - 5	I5 - 9
	0,I - I	40 - I5
Кальций, окись	5 - 25	8 - 4
	I - 5	20 - 8
	0,05 - I	50 - 20
Магний, окись	I - 5	20 - 8
	0,2 - I	30 - 20
	0,05 - 0,2	50 - 30
Марганец, закись	0,05 - I	30 - 6
Титан, двуокись	2 - I5	I0 - 3
	0,I - 2	30 - I0
	0,05 - 0,I	40 - 30

Реактивы и материалы

I. Стронций углекислый, спектрально чистый.

2. Окись меди, ч.д.а.

3. Спирт этиловый.

4. Угли спектральные марки С-2 диаметром 6 мм.

5. Угольный порошок из угля марки С-2 крупностью - 200 меш.

6. Фотопластинки "микро" чувствительностью I6 или 22 ед.ГОСТа размером 9х24 см.

7. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

8. Буферная смесь /угольный порошок, углекислый стронций и окись меди в отношении I00:50:I,75 по весу/.

Окись меди тщательно смешивают и растирают в ступке с углекислым стронцием, который добавляют порциями с таким расчетом, чтобы за один прием смесь разбавлялась не более, чем в три раза. Затем добавляют угольный порошок и полученную смесь снова тщательно перемешивают.

9. Стандартные образцы.

В качестве стандартных образцов используют природные образцы горных пород различного состава с надежно установленным содержанием определяемых элементов, например, стандартные образцы Уральского института металлов и других организаций. Можно использовать внутрилабораторные контрольные образцы.

Образцы подбирают с таким расчетом, чтобы концентрация в них определяемых элементов охватывала необходимые интервалы. Если требуется, содержание определяемых элементов точно устанавливают многократным анализом, причем желательно, чтобы он был выполнен в двух лабораториях, например, в основной и в контролирующей.

Можно также пользоваться искусственными смесями окислов и карбонатов при достаточно высокой степени чистоты используемых реактивов.

В ступку помещают точно 0,025 г стандартного образца и I,000 г буферной смеси и тщательно истирают[x] с добавлением спирта в течение 30 минут.

Аппаратура и принадлежности

I. Дифракционный спектрограф ДФС-I3 с решеткой 600 штр/мм.
2. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.
3. Балластный реостат и амперметр на 10 а.
4. Микрофотометр МФ-2.
5. Весы аналитические.
6. Весы торзионные на 500 мг и 20 мг.
7. Станок и фреза для заточки электродов.
8. Ступка агатовая или яшмовая.

Ход анализа

Если на анализ поступает I-5 мг, весь материал используют для анализа.

Если на анализ поступает не более 0,3 г, весь материал истирают до крупности -325 меш и отбирают навеску 5-I0 мг. Если поступает более 0,3 г, то пробу сокращают квартованием до 0,3 г и далее поступают, как описано выше.

Навеску исследуемого образца[xx] смешивают точно с 40-кратным количеством буферной смеси. Сначала в ступку добавляют такое

---

[x] Смотри "Ход анализа".
[xx] Навеску берут на торзионных весах на 20 мг.

количество буферной смеси, чтобы разбавить пробу в 5-6 раз, смачивают спиртом и истирают в течение 3-4 минут. Затем добавляют оставшуюся часть буферной смеси, еще раз смачивают спиртом и тщательно истирают пробу в течение 7-10 минут.

Полученной смесью наполняют каналы трех угольных электродов, имеющие форму цилиндра и следующие размеры:

1/ диаметр внешний - 2,6 мм;

2/ диаметр канала - 1,4 мм;

3/ глубина канала - 6,5 мм;

4/ длина проточенной части - 8,5 мм.

Электрод устанавливают в вертикальный штатив и сведением с верхним электродом зажигают дугу. В качестве верхнего электрода используют пустой/не наполненный смесью/электрод такой же формы. Дуга питается переменным током через балластный реостат. Экспонирование при силе тока 8-9 а до полного испарения пробы продолжается приблизительно 2 мин. Дуговой промежуток, равный 3 мм, во время горения дуги поддерживают постоянным.

Спектрограмму получают при следующих условиях:

1. Дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 штр/мм; спектр I порядка.

2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели - 0,020 мм.

4. Фотографируемый участок спектра: 2500-3500 Å.

5. Фотопластинки - "микро" чувствительностью 16 или 22 ед. ГОСТа размером 9х24 см.

6. Проявитель стандартный № I.

7. Обработка фотопластинок обычная.

Спектры анализируемых и стандартных образцов фотографируют трижды.

Количество света, поступающего в прибор, регулируют с помощью револьверной диафрагмы таким образом, чтобы почернения линий для указанных в таблице 4 интервалов концентраций составляли 0,2-1,9 для области, в которой фон не появляется, и 0,4-1,9 при почернении фона около 0,2.

После обработки фотопластинки фотометрируют линии, указанные в таблице 4. Там же приведены интервалы определяемых концентраций и линии мешающих элементов.

По результатам фотометрирования находят разности почернений / ΔS / линий определяемых элементов и линии меди. Значения ΔS для трех параллельных экспозиций усредняют. С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах / $\Delta S; \lg C$ /, где С - концентрация определяемого элемента. Градуировочные графики имеют обычный вид и прямолинейны в области нормальных почернений.

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

Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций

Таблица 4

Определяемый компонент	Аналитическая линия, Å	Интервал определяемых концентраций, % /в расчете на окислы/	Мешающие элементы: Перекрывающая линия, Å	Мешающие элементы: Контрольная линия, Å
SiO_2	Si I 2987,65	20–80	нет	-
Al_2O_3	Al I 2575,10	I–20	нет	-
	Al I 2652,49	3–30	нет	-
CaO	Ca II 3158,87	0,2–4	Co 3158,76 x/	Co 3154,67
	Ca I 3006,86	4–20	нет	-
	Ca I 2994,96	I0–50	нет	-
MgO	Mg I 2779,83	0,2–3	нет	-
	Mg I 2782,97	I,5–30	нет	-
Fe_2O_3	Fe I 2719,03	0,I–5	нет	-
	Fe I 2813,28	2–30	нет	-
TiO_2	Ti II 3072,97	0,I–I	Mn 3073,I3 xx/	-
	Ti II 3075,22	0,I–I	V 3075,27 xxx/	V 3069,64
	Ti I 2956,I3	0,3–2	нет	-
	Ti I 2646,64	I–I0	нет	-
MnO	Mn I 280I,06	0,02–0,4	нет	-
	Mn II 2933,06	0,3–3	нет	-
-	Cu I 30I0,84	линия сравнения	нет	-

x/ Линия появляется при содержании кобальта ~ I%.

xx/ Линия марганца 3073,I3 Å не перекрывает линии Ti 3072,97 Å, но при содержании марганца ~I0% мешает использовать эту линию титана ввиду появления сильного фона. В этом случае следует пользоваться линией Ti 3075,22 Å.

xxx/ Линия появляется при содержании ванадия ~ 3%.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, I960г. и изменения и дополнения к ней, I962 г.

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
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	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