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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 177-С

РЗЭ, ИТТРИЙ, ТОРИЙ И СКАНДИЙ

Москва
1980

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 № 177-С

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ, ТОРИЯ И СКАНДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1980

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29 октября 1976 года инструкция № 177-С рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб – III категория.

/ Протокол № 33 от 30.I.79 г. /

Председатель НСАМ — Г.В.Остроумов

Председатель секции спектральных методов — О.Д.Ставров

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 177-С рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76 г. Научным советом по аналитическим методам (протокол № 33 от 30.I.79 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I сентября 1980 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ, ТОРИЯ И СКАНДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ*

Сущность метода

Настоящая инструкция является усовершенствованным вариантом инструкции НСАМ № 102-С[14] по спектрографическому определению редкоземельных элементов (РЗЭ), иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Дополнения внесены авторами методики Л.Г.Логиновой и М.М.Малашкиной на основании опыта работы спектральной лаборатории ИМГРЭ[7] по определению этих элементов в горных породах и минералах.

Методика заключается в испарении анализируемого образца вместе с буферной смесью из канала угольного электрода в электрической дуге, регистрации интенсивности спектральных линий, полученных на спектрографе ДФС-13, измерении их интенсивности путем фотометрирования почернения на микрофотометре и определении искомых содержаний по градуировочным графикам, построенным с помощью эталонных образцов.

В качестве основы для эталонных образцов используют смесь, имитирующую приблизительно средний состав силикатной горной породы ("силикатную смесь"), которая состоит из 59% кварца или маршаллита, 40% микроклина и I% окиси железа.

Буферная смесь служит для устранения влияния состава проб на результаты определения редкоземельных элементов и состоит из 45% "силикатной смеси", 45% угольного порошка и 10% углекислого бария.

*Внесена спектральной лабораторией ИМГРЭ. С выходом настоящей инструкции изымается из употребления инструкция НСАМ № 102-С.

Анализируемые пробы (горные породы и предварительно разбавленные силикатной смесью редкоземельные минералы) смешивают с буферной смесью в отношении 1:2. При таком соотношении состав силикатных пород, апатитового сырья, редкоземельных и многих других минералов в достаточной степени нивелируется по содержанию основных компонентов и приближается к составу эталонных образцов.

Угольный порошок, препятствуя сплавлению пробы в крупные капли, обеспечивает достаточно равномерное и интенсивное поступление вещества пробы в облако электрической угольной дуги.

Барий, введенный в виде углекислой соли, стабилизирует температуру облака дуги, уменьшает влияние состава проб на интенсивность линий определяемых элементов и повышает воспроизводимость результатов анализа.

Источником возбуждения спектров служит угольная дуга постоянного тока силой 18 А или дуга переменного тока силой 20 А.

Ввиду того, что редкоземельные элементы обладают многолинейными спектрами, для анализа используют дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 штр/мм.

Наиболее чувствительные линии семнадцати определяемых элементов расположены в областях спектра 260–360 и 420–470 нм, которые свободны от полос циана[ж]. Чтобы использовать эти линии, спектр каждой анализируемой пробы и эталонного образца фотографируют в два (при решетке 600 штр/мм) или в три (при решетке 1200 штр/мм) приема.

В настоящей инструкции, в отличие от инструкции №102-С[14], используется единый комплект эталонных образцов. Это расширяет возможности методики, так как многие элементы могут быть определены в нескольких областях спектра. Кроме того, уменьшается вероятность ошибки при приготовлении исходного эталонного образца, так как вместо двух готовят только одну смесь.

Анализ выполняют по методу "трех эталонов", используя логарифмы абсолютной интенсивности линий и учитывая фон спек-

---

ж) При использовании аргона возможности методики расширяются.

тра; градуировочные графики строят в логарифмических координатах (lg $I_л$; lg C).

Анализ по абсолютной интенсивности линий позволяет определять все редкоземельные элементы, включая европий*), с достаточно хорошей воспроизводимостью: средняя квадратическая относительная погрешность всего на I/5 больше погрешности, получаемой при анализе по инструкции № I02-С, в которой используется относительная интенсивность.

Эталонные образцы готовят на основе силикатной смеси, в которую вводят расчетные количества чистых окислов редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия.

Редкоземельные и другие минералы, содержащие в сумме более 3,5% редкоземельных элементов, а также выделенную химическим способом из проб смесь окислов этих элементов анализируют после предварительного разбавления, кратность которого зависит от содержания редкоземельных элементов.

Перечень редкоземельных минералов, теоретическое содержание в них РЗЭ согласно литературным[2,9,I2] данным и рекомендуемое разбавление приведены в Приложении 3.

Перед анализом пробы прокаливают в муфельной печи при 800°С в течение часа. Без предварительного прокаливания получаются результаты, заниженные на I0-30%.

Если содержание редкоземельных элементов в горной породе (минерале) мало, их концентрируют химическим путем, выделяя смесь окислов. Для этого пригоден любой химический метод, обеспечивающий количественное выделение окислов всех РЗЭ, а также иттрия и тория из анализируемого материала[I,3,I3]. Описание рекомендуемого метода дано в Приложении 4. При концентрировании скандий не выделяется вместе с РЗЭ и поэтому не определяется.

Методика предназначена для раздельного определения редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в горных породах, содержащих повышенные количества этих элементов (более 0,5% в сумме), в апатитах, а также в минералах РЗЭ, алюминия, железа, кальция и магния: силикатах, окислах, фосфа-

*)В инструкции № I02-С европий использовался в качестве элемента сравнения и не определялся.

Таблица I

Нижний предел количественного определения

Элемент	Содержание,%	Элемент	Содержание, %
Лантан	0,0I	Гольмий	— 0,003
Церий	0,02	Эрбий	— 0,008
Празеодим	0,03	Тулий	— 0,003
Неодим	0,0I	Иттербий	— 0,0004
Самарий	0,03	Лютеций	— 0,003
Европий	0,0I	Иттрий	— 0,00I
Гадолиний	0,0I	Торий	0,03
Тербий	0,02	Скандий	— 0,0008
Диспрозий	0,0I5	-	-

тах и фторидах. Чувствительность определения приведена в табл. I.

Методика может быть применена также для анализа смеси окислов РЗЭ, выделенных из природных материалов химическими методами. В этом случае смесь окислов предварительно разбавляют силикатной смесью в 25–30 раз.

Нижний предел количественного определения большей части РЗЭ составляет $I0^{-3}$ – $I0^{-2}$%. Практически это позволяет при суммарном содержании РЗЭ в пробе 0,0I–0,03% определять один-три элемента (иттрий, иттербий, лантан); при суммарном содержании РЗЭ 0,3–0,7% – до восьми-десяти элементов; при суммарном содержании РЗЭ I% и более – все редкоземельные элементы.

В приложении к инструкции по внутрилабораторному контролю отсутствуют допустимые расхождения для индивидуальных РЗЭ, иттрия и скандия. Поэтому в табл. 2 приведены расхождения между повторными определениями РЗЭ, иттрия и скандия по данным авторов инструкции. Эти расхождения имеют тот же метрологический смысл, что и допустимые расхождения[I0], и их используют при внутрилабораторном контроле воспроизводимости. Погрешность определения тория при его содержании 0,03–0,5% укладывается в удвоенные допустимые расхождения (см.табл. 2).

Таблица 2

Расхождения между повторными определениями по данным авторов ($Д_{экоп.}$), допустимые расхождения для тория ($Д_{доп.}$) и запас точности для тория ($Z = Д_{доп.}/Д_{экоп.}$)

Содержание окислов, %	Yb, Sc	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Sr, Tm, Lu, Y	Торий		
	$Д_{экоп.}$	$Д_{экоп.}$	$Д_{доп}$	$Д_{экоп.}$	Z
I–I,99	–	36	–	–	–
0,5–0,99	36	39	–	–	–
0,2–0,499	39	42	I4	28	0,5
0,I–0,I99	42	48	I7	38	0,45
0,05–0,099	48	5I	2I	40	0,5
0,02–0,049	5I	55	26	49	0,5
0,0I–0,0I9	55	62	–	–	–
0,005–0,0099	62	66	–	–	–
0,002–0,0049	66	7I	–	–	–
0,00I–0,00I9	7I	78	–	–	–
0,0005–0,0009	78	–	–	–	–
0,0002–0,00049	83	–	–	–	–

Реактивы и материалы

I. Кислота соляная х.ч., разбавленная I:I.

2. Барий углекислый х.ч.

3. Окислы иттрия и редкоземельных элементов (лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция). Окислы должны содержать не менее 99,5–99,9% основного вещества.

4. Двуокись кремния кристаллическая ос.ч. – I2-4; Ту-6-09-3379-НРБА.

5. Двуокись тория х.ч.

6. Окись алюминия х.ч.

7. Окись железа ос.ч. –2–4 или ос.ч. –6–2.

8. Окись скандия ос. –99.

9. Спирт этиловый гидролизный СТУ-59-65-51 или СТУ-57--227-64 для приготовления смесей (расход спирта 10 мл на 1 г смеси).

10. Электроды угольные ос.ч. -7-4 (ЦИТУ-01-58-69).

11. Графит высокой чистоты ос.ч. -7-4 (порошок). Порошок дополнительно истирают в эксцентриковой мельнице.

12. Кварц (или маршаллит) и микроклин, не содержащие редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия.

13. Фотопластинки СП-П, "Микро" или "ЭС", чувствительностью 10-22 ед. ГОСТа размером 9 х 24 см.

14. Фотореактивы для обработки фотопластинок.

Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДСФ-13 с решеткой 600 или 1200 штр/мм.

2. Выпрямитель тока, например, полупроводниковый на 170--250 в, мощностью 4-5 кВ, ртутный выпрямитель ВАРС-275 или другой марки.

3. Генератор дуги переменного тока УГЭ-4, ДГ-2 или другой марки.

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и электроблокировкой, например из комплекта "АС".

5. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока до 25-30 А.

6. Микрофотометр МФ-2.

7. Спектропроектор СПП-2 или другой марки.

8. Расчетная доска для перехода от почернений спектральных линий к интенсивности со шкалой поправок на величину фона[11].

9. Весы аналитические ВЛА или другой марки.

10. Весы торзионные ВТ-20 и ВТ-500 (или ВТ-1000).

11. Станок и фрезы для заточки электродов.

12. Ступки агатовые или яшмовые диаметром 60 и 100 мм.

13. Шкаф сушильный на 105-110°С.

14. Шаровая эксцентриковая мельница[8] для измельчения проб до крупности, при которой размер основной массы частиц составляет 20-30 мкм.

15. Муфельная печь на 1200°С, например, КО-14.

Приготовление эталонных образцов

I. Подготовка исходных веществ

Кварц или маршаллит. Чистые кристаллы кварца или маршаллита (песок) без видимых включений других минералов нагревают в муфельной печи до 1200°С и после остывания дробят порциями в эксцентриковой яровой мельнице до состояния пудры (размер основной массы частиц 20–30 мкм). Порошок дважды промывают горячей соляной кислотой 1:1, затем декантацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 105–110°С. Порошок помещают в ступку, добавляют спирт и тщательно перемешивают пестиком, пока спирт не испарится. Для удаления остатков спирта порошок высушивают в сушильном шкафу при 105–110°С

Порошок не должен содержать заметных количеств определяемых элементов. О его чистоте судят по данным полуколичественного спектрального анализа: к порошку добавляют немного карбоната бария*), помещают смесь в угольный электрод и испаряют в электрической дуге; на полученной спектрограмме должны отсутствовать наиболее чувствительные аналитические линии Yb II 328, 937 нм, Y II 324,228 нм, La II 433,373 нм и др.

Двуокись кремния. Кристаллы двуокиси кремния прокаливают в муфельной печи при 900°С в течение 2–3 часов. После остывания кристаллы измельчают, перемешивают порошок и проверяют его чистоту, как при подготовке порошка кварца.

Микроклин. Чистые кристаллы микроклина без видимых включений других минералов прокаливают, измельчают и проверяют на чистоту так же, как порошок кварца (см. выше).

2. Приготовление силикатной смеси

Смесь состоит из 59% кварца или маршаллита, 40% микроклина и 1% окиси железа. Для приготовления 100 г силикатной смеси отвешивают 59 г кварца или маршаллита, 40 г микроклина и 1,0 г окиси железа. Смесь тщательно перемешивают в агатовой ступке, добавляя спирт, и проверяют на чистоту как описано выше.

*) В полученной смеси карбонат бария должен составлять приблизительно десятую часть.

Если принять, что состав микролина отвечает теоретическому, то приготовленная смесь содержит 84,85% SiO_2, 7,65% Al_2O_3, I,I% Fe_2O_3, 0,I6% CaO, 0,06% MgO, 0,63% Na_2O и 5,5% K_2O.

Если не имеется достаточно чистых кварца (маршаллита) и микроклина, силикатную смесь готовят из химических реактивов. Состав смеси: 85,0 г двуокиси кремния, 7,5 г окиси алюминия, I,0 г окиси железа, 6,52 г углекислого калия. Смесь тщательно перемешивают в ступке с добавлением спирта, переносят в фарфоровую чашку и прокаливают в муфельной печи при 900–I000°С в течении 2–3 часов до полного удаления углекислоты и частичного спекания компонентов смеси. Остывшую массу дробят, истирают сначала в ступке, а затем в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пудры. Приготовленную смесь также проверяют на отсутствие следов определяемых элементов.

3. Приготовление буферной смеси

Буферная смесь состоит из 45% силикатной смеси, 45% угольного порошка и I0% углекислого бария. Для приготовления I00 г буферной смеси навески 45 г силикатной смеси, 45 г угольного порошка и I0 г $BaCO_3$ тщательно истирают в агатовой или яшмовой ступке с добавлением спирта и высушивают.

4. Приготовление исходного эталонного образца (смесь окислов определяемых элементов)

Для приготовления 8,6 г исходного эталонного образца для каждого из определяемых элементов берут на аналитических весах навески окислов, указанные в табл. 3.

Все окислы, кроме окиси лантана, предварительно прокаливают в муфельной печи в фарфоровых тиглях до постоянного веса при 800°С. Окись лантана прокаливают в платиновой чашке при 600°С, так как при прокаливании в фарфоровом тигле окись лантана может сплавиться с глазурью тигля. Тигли и чашку с прокаленными навесками охлаждают в эксикаторе. Прежде всего отвешивают окись лантана, так как она очень гигроскопична. Чтобы избежать случайных ошибок, показание весов при каждом взвешивании проверяет другой аналитик.

Таблица 3

Исходная смесь окислов определяемых элементов

№№ пп	Определяемый элемент (окисел)	Навеска окисла, г	Содержание окисла в смеси, %
I	La_2O_3	0,75	8,72
2	CeO_2	I,50	I7,44
3	Pr_2O_3	0,50	5,82
4	Nd_2O_3	0,75	8,72
5	Sm_2O_3	0,50	5,82
6	Eu_2O_3	0,25	2,9I
7	Gd_2O_3	0,75	8,72
8	Tb_2O_3	0,20	2,33
9	Dy_2O_3	0,25	2,9I
I0	Ho_2O_3	0,20	2,33
II	Er_2O_3	0,25	2,9I
I2	Tm_2O_3	0,20	2,33
I3	Yb_2O_3	0,20	2,33
I4	Lu_2O_3	0,20	2,33
I5	Y_2O_3	I,00	II,63
I6	ThO_2	I,00	II,63
I7	Sc_2O_3	0,I0	I,I6
	Сумма окислов	8,60 г	I00%

Навески окислов сразу же переносят в агатовую ступку, добавляют спирт и тщательно истирают до полного испарения спирта. Истирание со спиртом повторяют еще два-три раза. Остатки спирта удаляют, высушивая смесь в сушильном шкафу при I05–II0°С.

5. Приготовление рабочих эталонных образцов

Для приготовления I,0 г эталонного образца I отвешивают на аналитических весах 0,I72 г исходного образца (смесь окислов) и 0,828 г силикатной смеси, помещают в агатовую ступку и тщательно истирают как описано выше, добавляя два-три раза спирт. Получают I,0 г эталонного образца I, содержание опре-

деляемых элементов в котором приведено в табл. 4.

Далее таким же образом смешивают 0,500 г эталонного образца I и 0,500 г силикатной смеси и получают 1,0 г эталонного образца II.

Поступая таким же образом, получают всю серию эталонных образцов, содержание определяемых элементов в которых дано в табл. 4.

Чтобы учесть наложение на аналитические линии полос циана, а также других мешающих полос и линий веществ, входящих в силикатную смесь и в буферный порошок, используют в качестве холостой пробы силикатную смесь.

Каждый эталонный образец и холостую пробу смешивают в весовом отношении 1:2 с буферной смесью и тщательно истирают со спиртом.

Иногда содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в анализируемых пробах требуется выразить в расчете не на окисел, а на металл или фторид. В этом случае пользуются коэффициентами пересчета, приведенными в табл. 5 для каждого из семнадцати определяемых элементов. Чтобы не делать таких пересчетов, содержания определяемых элементов в эталонных образцах можно выразить сразу в расчете на металл или фторид. Для этого в табл. 5 даны содержания каждого определяемого элемента в образце I в расчете на металл, на фторид и для сравнения на окисел.

ХОД АНАЛИЗА*)

I. Анализ силикатных горных пород

I. Подготовка пробы

Навеску пробы 0,I–0,2 г крупностью –200 меш помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 800°С в течение часа. Остывший в эксикаторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокаливания.

Прокаленную пробу истирают в шаровой эксцентриковой мельнице до состояния пудры.

*) Основные условия анализа даны в табл. 6.

Таблица 4

Содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в рабочих эталонных образцах

№№ пп	Окислы элементов	Содержание в эталонных образцах, %								
		I	II	III	IУ	У	УI	УII	УIII	IX X
I	La_2O_3	I,50	0,75	0,38	0,I9	0,095	0,048	0,024	0,0I2	0,006
2	CeO_2	3,00	I,50	0,75	0,38	0,I9	0,095	0,048	0,024	0,0I2
3	Pr_2O_3	I,00	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008	0,004
4	Nd_2O_3	I,50	0,75	0,38	0,I9	0,095	0,048	0,024	0,0I2	0,006
5	Sm_2O_3	I,00	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008	0,004
6	Eu_2O_3	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008	0,004	0,002
7	Gd_2O_3	I,50	0,75	0,38	0,I9	0,095	0,048	0,024	0,0I2	0,006
8	Tb_2O_3	0,40	0,20	0,I0	0,050	0,025	0,0I25	0,0063	0,0032	0,00I6
9	Dy_2O_3	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008	0,004	0,002
I0	Ho_2O_3	0,40	0,20	0,I0	0,050	0,025	0,0I25	0,0063	0,0032	0,00I6
II	Er_2O_3	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008	0,004	0,002
I2	Tm_2O_3	0,40	0,20	0,I0	0,050	0,025	0,0I25	0,0063	0,0032	0,00I6
I3	Yb_2O_3	0,40	0,20	0,I0	0,050	0,025	0,0I25	0,0063	0,0032	0,00I6
I4	Lu_2O_3	0,40	0,20	0,I0	0,050	0,025	0,0I25	0,0063	0,0032	0,00I6
I5	Y_2O_3	2,00	I,00	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008
I6	ThO_2	2,00	I,00	0,50	0,25	0,I25	0,063	0,032	0,0I6	0,008
I7	Sc_2O_3	0,20	0,I0	0,05	0,025	0,0I25	0,0063	0,0032	0,00I6	0,0008
	Сумма	I7,2	8,6	4,3	2,I5	I,075	0,538	0,269	0,I35	0,0675

Таблица 5

Коэффициенты пересчета от окисла на металл и фторид и содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в эталонном образце I в расчете на окисел, металл и фторид

№№ пп	Определяемый элемент (окисел)	Коэффициент пересчета от окисла на		Содержание,%, в расчете на		
		металл	фторид	окисел	металл	фторид
I	La_2O_3	0,853	I,20	I,50	I,28	I,80
2	CeO_2	0,8I4	I,I44	3,00	2,44	3,43
3	Pr_2O_3	0,849	I,20	I,00	0,85	I,20
4	Nd_2O_3	0,857	I,2I	I,50	I,286	I,8I5
5	Sm_2O_3	0,862	I,I3	I,00	0,86	I,I3
6	Eu_2O_3	0,863	I,I3	0,50	0,43	0,563
7	Gd_2O_3	0,868	I,I9I	I,50	I,30	I,786
8	Tb_2O_3	0,869	I,I80	0,40	0,35	0,47
9	Dy_2O_3	0,87I	I,I83	0,50	0,438	0,59
I0	Ho_2O_3	0,873	I,I74	0,40	0,349	0,47
II	Er_2O_3	0,874	I,I72	0,50	0,437	0,585
I2	Tm_2O_3	0,876	I,I7I	0,40	0,35	0,468
I3	Yb_2O_3	0,878	I,I67	0,40	0,35	0,467
I4	Lu_2O_3	0,879	I,I66	0,40	0,35	0,466
I5	Y_2O_3	0,787	I,23	2,00	I,575	2,46
I6	ThO_2	0,879	I,I66	2,00	I,758	2,33
I7	Sc_2O_3	0,652	I,I48	0,20	0,I3	0,23

Навеску 0,030 г (0,050г*)) подготовленной пробы тщательно смешивают с добавлением спирта в ступке с 0,060 г (0,I00г) буферной смеси.

Полученной смесью наполняют отверстия четырех (шести) цилиндрических электродов, имеющих следующие размеры: диаметр электрода – 4 мм; диаметр канала – 2 мм; глубина канала – 7 мм; длина обточенной части – I0 мм.

*) Здесь и далее величины, приведенные вне скобок, относятся к анализу на спектрографе ДФС-I3 с дисперсией 0,4 нм/мм, а величины, заключенные в скобках – с дисперсией 0,2 нм/мм.

Таблица 6

Основные условия анализа
(для спектрографа ДФС-I3 с решеткой 600 штр/мм)

Аппаратура и условия получения спектров	Характеристика условий анализа
Спектрограф	ДФС-I3 с решеткой 600 штр/мм
Дисперсия	0,4 нм/мм (I порядок)
Рабочая область спектра	I. 260–360 нм; 2. 420–470 нм
Ширина щели спектрографа	0,0I мм 0,008 мм
Высота отверстия в диафрагме	2 мм 0,8 мм
Освещение щели	Стандартная трехлинзовая система
Источник возбуждения	Угольная дуга постоянного тока силой I8 А (проба в аноде) или переменного тока 20 А
Форма и размеры электродов	Нижний электрод: Диаметр внешн. –4мм; Диаметр канала– 2мм; Глубина канала– 7 мм; Длина обточенной части –I0 мм. Верхний электрод: Усеченный конус; Длина конуса – 8 мм; Площадка на конце конуса – I мм^2
Состав силикатной смеси	59% кварца или маршаллита, 40% микроклина, I% окиси железа
Состав эталонных образцов (порошков)	Силикатная смесь с окислами определяемых элементов
Состав буферной смеси	45% силикатной смеси, 45% угольного порошка, I0% $BaCO_3$
Соотношение пробы и буфера	I:2
Количество смеси, помещаемой в электрод	20 мг
Число повторных экспозиций	Четыре (по два в каждой области спектра)
Условия экспонирования спектра	Полное испарение пробы (2,5 мин. в дуге постоянного тока и 3,5 мин. в дуге переменного тока)
Фотопластинки	СП-II, чувств. I0–I5 ед.ГОСТа размер 9 х 24 см
Условия проявления спектрограммы	Проявитель Д-I9, 4 мин. при 20°С. Фиксаж кислый
Метод определения содержания	Метод трех эталонов
Координаты градуировочного графика	$[\lg I_д ; \lg C]$ (учитывают фон около аналитических линий)

2. Испарение образца и получение спектра

Электрод устанавливают в нижний держатель штатива. Верхним электродом служит угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм с площадью меньшего основания I $мм^2$. С помощью подсветки электроды выводят на оптическую ось.

При использовании дуги постоянного тока нижний электрод служит анодом. Дуговой разряд зажигают сведением электродов при силе тока 8–I0 А, при этом затвор спектрографа должен быть закрыт. Затем электроды разводят на расстояние 3 мм, силу тока повышают до I6–I8 А и начинают экспонирование спектра. Проба испаряется полностью приблизительно за 2,5 минуты. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживают постоянным.

При использовании дуги переменного тока соединяют электроды и включают генератор ДГ-2. При этом затвор спектрографа должен быть закрыт. В течение 5 сек. силу тока поддерживают равной I0 А, затем разводят электроды на расстояние 3 мм и одновременно повышают силу тока до 20 А, после чего начинают экспонирование спектра. Когда проба полностью испарится, на что требуется 3,5–4 минуты, генератор выключают, чтобы не усилились полосы циана в области 420–470 нм, что затруднит анализ. Дуговой промежуток 3 мм поддерживают во время экспозиции постоянным.

С решеткой 600 штр/мм для каждого эталонного образца и анализируемой пробы фотографируют участки спектра 260–360 нм и 420–470 нм, а с решеткой I200 штр/мм – участки 260–300 нм, 300–360 нм и 420–470 нм.

Спектры эталонных образцов и анализируемых проб каждый раз фотографируют дважды на двух фотопластинках, которые проявляют одновременно. Щель спектрографа освещают с помощью стандартной трехлинзовой системы. Ширину щели спектрографа и высоту отверстия в диафрагме на промежуточном конденсоре трехлинзовой осветительной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинок и ширины щели спектрографа таким образом, чтобы при экспонировании спектра

пробы почернение фона в области 260 нм было бы не менее 0,I. а в области 320–360 нм и 420–470 нм – не более 0,5–0,75. Обычно при фотографировании на фотопластинках СП-2 чувствительностью I6 ед. ГОСТа в области 260–360 нм при ширине спектрографа 0,0I мм высота отверстия диафрагмы составляет 2 мм.

Чтобы уменьшить интенсивность полос циана в области 420–470 нм, спектры обычно фотографируют при щели спектрографа шириной 0,008 мм через диафрагму с высотой отверстия 0,8 мм.

При фотографировании таких сложных спектров, какими являются спектры редкоземельных элементов, используют диафрагмы со ступенчатыми вырезами высотой 0,3–I,0 мм. Это позволяет фотографировать "встык" (без передвижения кассеты) спектры трех-четырех проб и спектр железа, что облегчает идентификацию спектров редкоземельных элементов. При высоте отверстия диафрагмы I мм на фотопластинку можно поместить 80–84 спектра.

Кроме спектров проб и эталонных образцов, на каждой фотопластинке фотографируют спектр железа через девятиступенчатый или трехступенчатый кварцевый ослабитель. В штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силе тока 5А с такой же экспозицией, что и пробы. Для уменьшения количества света уменьшают высоту отверстия в диафрагме.

Для фотографирования спектра используют фотопластинки "микро", "СП-2", тип "ЭС" и другие с достаточной чувствительностью.

Фотопластинки "СП-2", как мало контрастные, проявляют в контрастном проявителе "Д-I9" следующего состава: метол – 2,2 г, сульфит натрия безводный – 96,0 г, гидрохинон – 8,8 г, сода безводная – 48,0 г, калий бромистый – 5,0 г, вода – до I л. Продолжительность проявления – около 4 минут при 20°С.

Фотопластинки "микро", если на них сфотографирован спектр в ультрафиолетовой области, проявляют в стандартном проявителе № I; если сфотографирован спектр в видимой области – в мягком метоловом проявителе следующего состава: метол – 3 г, сульфит натрия безводный – I5 г, сода безводная – I2г калий бромистый, I0% -ный раствор – 4 мл, вода – до I л. Продолжительность проявления – 5 минут при 20°С.

Фотопластинки фиксируют в кислом фиксаже стандартного состава.

3. Фотометрирование спектрограммы

После обработки фотопластинок рассматривают полученные спектрограммы и, руководствуясь табл. 7 и 8, выбирают подходящие аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия. При этом пользуются атласом спектральных линий[6] и таблицами спектральных линий Гаррисона[I5], а также А.Н.Зайделя[4].

При пользовании таблицами 7 и 8 необходимо иметь в виду следующее:

I. Сведения, приведенные в графах 3,4 и 6, относятся к анализу на спектрографе с дисперсией 0,4 нм/мм. При использовании спектрографа с дисперсией 0,2 или 0,3 нм/мм чувствительность определения несколько повышается и число перекрывающих линий уменьшается.

2. Если длина волны мешающей линии отличается от длины волны аналитической линии на 0,02 нм и более, то такая линия не мешает определению при условии, что она достаточно тонкая. При увеличении содержания мешающего элемента эта линия расширяется и может перекрыть аналитическую линию.

3. Среди перекрывающих линий приведены также линии, не перекрывающие аналитические, но расположенные очень близко к ним; при недостаточном внимания они могут быть ошибочно приняты за аналитические. Против таких линий в графе "Примечание" указано, что эти линии и аналитические "разрешаются".

4. Цифра, расположенная выше символа химического элемента, например La^{9}, обозначает чувствительность спектральной линии по двенадцатибальной шкале[6].

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них. Если почернение фона различно по обе стороны от аналитической линии, его величину измеряют слева и справа от линии и находят среднее значение.

Тонкие, резкие линии фотометрируют при узкой щели микрофотометра (0,I5–0,20 мм). Линии, имеющие тонкую структуру, состоящую из нескольких неразрешаемых спектрографом компонентов (гольмий, празеодим, тербий, тулий), или имеющие диффузный характер, фотометрируют при более широкой щели прибора

(0,25–0,30 мм). Аналитические линии эталонных образцов и анализируемых проб фотометрируют всегда при щели одной и той же ширины. Значения почернений для повторных экспозиций усредняют. Если какая-либо аналитическая линия перекрыта полосой циана или другой полосой, то в спектре холостой пробы фотометрируют эту полосу и фон около нее и в дальнейшем учитывают это перекрытие.

4. Построение характеристической кривой фотопластинки

При использовании приборов с большой дисперсией (0,2–0,4 нм/мм) нельзя строить характеристическую кривую по линиям спектра железа, рекомендованным [II] в качестве марок почернения для приборов со средней дисперсией, так как многие из этих линий разрешаются на отдельные компоненты. Поэтому марки почернения, необходимые для построения характеристической кривой фотопластинки, получают, фотометрируя какую-либо линию железа в разных ступеньках спектра, сфотографированного через девятиступенчатый ослабитель . При фотографировании спектра железа щель спектрографа должна быть освещена равномерно по высоте; это можно проконтролировать, сравнивая величины почернений одной и той же линии в I и в IX ступеньках ослабителя, имеющих одинаковую пропускаемость – почернения не должны различаться более, чем на 0,I5 .

Чтобы построить характеристическую кривую от минимальных до максимальных почернений и провести ее надежно, фотометрируют три–четыре линии железа, строят для каждой линии отдельную кривую и графически совмещают их [II]. Для каждой области спектра (например, 260–360 нм и 420–470 нм) строят свою характеристическую кривую, усредняя близкие по величине почернения линий железа, полученных на двух параллельных фотопластинках.

Значительно проще предлагаемый авторами способ построения единой характеристической кривой с использованием многих линий железа, частные характеристические кривые которых объединяют не графически, а математически. Способ основан на том, что девятиступенчатые ослабители обычно имеют

равномерную градуировку, то есть логарифм пропускания света каждой следующей ступеньки отличается от логарифма пропускания предыдущей ступеньки приблизительно на одну и ту же величину. Это позволяет находить марки почернений как среднее арифметическое из почернений многих линий железа в разных ступенях ослабителя (пример построения характеристической кривой по этому способу дан в Приложении 3).

При малых почернениях аналитических линий правильность результатов анализа в значительной степени зависит от тщательности, с которой построена характеристическая кривая в области малых почернений. Поэтому при построении кривой обязательно используют почернения нескольких слабых линий железа.

5. Обработка результатов фотометрирования. Расчет содержаний определяемых элементов

По характеристическим кривым фотопластинок переходят от почернений линий к логарифмам их интенсивности ($\lg I_л$) и одновременно учитывают фон спектра. При этом рекомендуется пользоваться специальной расчетной доской[II].

Чтобы учесть перекрытие какой-либо линии молекулярной полосой (например, полосой циана), в каждом спектре к почернению фона около этой линии прибавляют величину $S_{CN} - S_ф$, где S_{CN} – почернение полосы циана в холостой пробе на месте аналитической линии, $S_ф$ – почернение фона в холостой пробе вблизи этой полосы. Точно так же учитывают примесь определяемых элементов (если она есть) в силикатной смеси, использованной для приготовления эталонных образцов.

Для каждой аналитической линии с помощью эталонных образцов строят градуировочный график в координатах ($\lg I_л$; $\lg C$) , где C – содержание определяемого элемента в эталонных образцах (порошках), выраженное в процентах окисла, металла или фторида.

Типичные градуировочные графики для определения редкоземельных элементов по наиболее чувствительным аналитическим линиям приведены на рис. I.

Если почернения линий и фона в спектре пробы имеют нор-

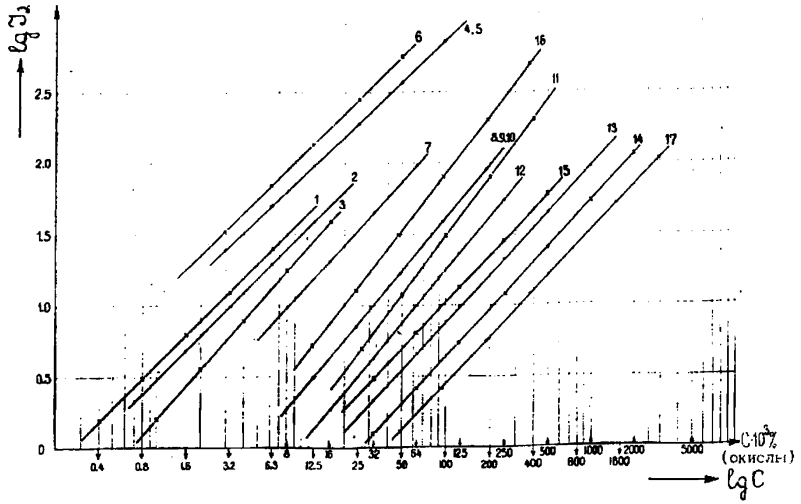

Рис. I. Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия.
I - Yb II 328,937 нм; 2 - Sc II 424,683 нм; 3 - Y II 437,493 нм;
4 - Ho II 366,600 нм; 5 - Lu II 26I,542 нм; 6 - Tm II 333,I26 нм;
7 - Er II 33I,242 нм; 8 - La II 333,749 нм; 9 - Nd II 430,357 нм;
I0 - Gd II 3I0,05I нм; II - Dy II 33I,989 нм; I2 - Sm II 442,434 нм;
I3 - Ce II 424,870 нм; I4 - Th II 287,04I нм; I5 - Pr II 422,778 нм;
I6 - Eu II 272,778 нм; I7 - Tb II 32I,995 нм.

мальные значения, то есть расположены на прямолинейном участке характеристической кривой, градуировочные графики строят в координатах (ΔS; lg C), где ΔS - разность почернений линии и фона около нее.

Содержание каждого из определяемых элементов (%) в прокаленной пробе (C_x) находят непосредственно по градуировочному графику.

Содержание каждого из определяемых элементов в анализируемом материале (С) рассчитывают по формуле:

$$C = C_x \frac{H}{H_0} \quad \%,$$

где H_0 – вес пробы до прокаливания, г ;
H – вес пробы после прокаливания, г.

Если требуется, находят суммарное содержание редкоземельных элементов (так называемую "сумму РЗЭ"), складывая содержания отдельных элементов.

П. Анализ редкоземельных минералов

Навеску минерала, истертого до крупности –200 меш, помещают в прокаленный до постоянного веса фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при 950–1000°С в течение полутора часов. Остывший в эксикаторе тигель с пробой взвешивают и находят вес пробы после прокаливания.

Берут навеску 10–20 мг прокаленного минерала и такую навеску силикатной смеси, чтобы после смешивания в порошке содержалось 3–3,5% редкоземельных элементов*). Навеску минерала помещают в ступку, в которую предварительно помещено приблизительно равное ей количество силикатной смеси, и истирают до состояния пудры, добавляя спирт. Далее вносят остальную силикатную смесь и снова тщательно истирают со спиртом. Остаток спирта удаляют, высушивая смесь в сушильном шкафу при 105–110°С.

Берут навеску разбавленного минерала и поступают с ней, как при анализе силикатных горных пород (смешивают с буферной смесью и т.д.). Найденные содержания определяемых элементов в разбавленном минерале умножают на коэффициент разбавления.

Ш. Анализ смеси окислов редкоземельных элементов

Смесь окислов редкоземельных элементов, иттрия и тория анализируют после разбавления ее силикатной смесью в 30 раз. Навеску смеси окислов не менее 5 мг, взятую на весах ВТ-20, разбавляют сначала в пять раз (1:4), а затем еще в шесть раз (1:5). Далее берут навеску и поступают, как при анализе

*) При подборе кратности разбавления руководствуются таблицей Приложения 2, в которой дано теоретическое содержание РЗЭ (суммарное) в минералах и рекомендуемое разбавление.

силикатных горных пород (смешивают с буферной смесью и т.д.). Найденные содержания определяемых элементов в разбавленной смеси окислов умножают на коэффициент разбавления.

Результат анализа выражает содержание отдельных редкоземельных элементов (% окислов), иттрия и тория в выделенной смеси окислов.

Техника безопасности

При работе с высоким напряжением, электрической дугой, а также с порошковыми пробами необходимо строго соблюдать меры безопасности, предусмотренные в специальной инструкции[5].

Литература

1. Анализ минерального сырья. Под общ.ред. Ю.Н.Книпович и Ю.В.Марачевского. Изд. 2-е, Л., Ленгосхимиздат, 1956.

2. Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов. Т.2. Минералогия редких элементов, ИМГРЭ, М., "Наука", 1964.

3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брейт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.

4. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий. Изд. 4-ое, М., "Наука", 1977.

5. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., ВИЭМС, 1976.

6. Калинин С.К., Замятина Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1967.

7. Логинова Л.Г., Малашкина М.М. Определение редкоземельных элементов в минеральном сырье методом спектрального анализа. В сб. "Редкометальные месторождения, их генезис и методы исследования", М., "Недра", 1972, стр. 265-277.

8. Лонцих С.В., Недлер В.В., Райхбаум Я.Д., Хохлов В.В.

Спектральный анализ при поисках рудных месторождений. Л., "Недра", I969, стр. 78-80.

9. Ляхович В.В. Редкие элементы в акцессорных минералах. М., "Недра", I973.

I0. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ. Методические указания НСАМ, М., ВИМС, I975.

II. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, ч. II, М.-Л., Техтеорфизиздат, I95I.

I2. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. М., Изд-во АН СССР, I968.

I3. Серебрянников В.В., Алексеенко Л.А., Курс химии редкоземельных элементов. Томск, Изд-во Томского Университета, I963.

I4. Спектрографическое определение индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в минеральном сырье. Инструкция НСАМ № I02-С, М., ВИМС, I970.

I5. Harrison G.R. Wavelength tables of 100000 spectrum lines. New York, 1939.

Таблица 7

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия и скандия в области спектра 420–470 нм и линии мешающих элементов (для прибора с дисперсией 0,4 нм/мм)

Элемент	Аналитическая линия нм	Интервал определяемых содержаний %	Мешающие элементы: Перекрывающая линия нм	Мешающие элементы: Содержание, при котором появляется мешающая линия, %	Примечание
I	2	3	4	5	6
Лантан	La^9 II 433,373	0,007–0,25	Pr 433, 391	0,05	Мешает ≥0,25%
			Ce 423, 856	>3,0	
			Co 423, 844	5,0	
			Dy 423, 844	7,5	
	La^8 II 423,838	0,03–0,75			
			Dy 423, 804	0,I	
			Fe 423, 804	0,07	
			Ti 423, 789	0,3	
			Pr 426, 967	3,0	
			Dy 426, 960	5,0	
	La^7 II 426,949	0,I–I,5	Узкая полоса CN		
			W 426, 939	I,0	
			Mo 426, 928	0,5	
			Ce 423, II7	>2,0	
			Nd 423, II5	0,5	
			Ni 423, I04	3,0	
	La II 423,095	0,4–3,0			
			Ce 423, 056	>2,0	
			Cr 423, 048	0,3	Мешает ≥I%
			Cr 422, 273	0,5	
Церий	Ce^7 422,260	0,02–0,75	Полоса CN		
			Th 422, 250	2,5	
			Mo 422, 24I	I,0	
			Nb 422, 230	0,75	
			Fe 422, 222	0,I	Мешает ≥I0%
			Ti 428, 903	0,00[illegible]	
			Ti 428, 896	I,0	
			Rh 428, 87I	0,0I	
	Ce 428,867	0,4–3,0			
			Mo 428, 864	0,05	
			Th 428, 858	I,0	
			Ca 428, 940	>I0	Мешает фон
			Cr 428, 838	5,0	
			Nd 430, 674	>I,5	
	Ce^7 II 430,672	0,02–I,5			
			Th 430, 636	I,5	
			Gd 430, 635	>I,5	
			Ti 456, 263	5,0	
			Th 456, 250	I0	
	Ce^6 II 456,236	0,I–3,0			
			Nd 456, I85	>I0	
Празеодим			Ce 422, 3I5	>I0	
			Gd 422, 298	>2,0	
	Pr^8 II 422,298	0,03–0,5	Полоса CN		
			Mo 422, 296	3,0	
			Ce 422, 288	>I0	
			Cr 422, 278	0,I	
			Th 422, 270	2,5	
			Nb 422, 250	0,75	

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6
			V 429, 803	0,25	
			Co 429, 793	>1,0	
			Ce 429, 781	10	
	Pr II 429,776	0,15–1,0	Узкая полоса CN		
			Cr 429, 773	0,1	
			V 429, 768	>1,0	
			Mo 429, 764	>5,0	
			Th 440, 889	1,0	
			Ce 440, 887	5,0	
	Pr^{7} II 440,884	0,1–1,0	Полоса CN		Со стороны коротких длин волн
			Hf 440, 881	>1,0	
			Fe 440, 842	0,03	
Неодим			Ca 430, 250	10	Мешает фон
			Ti 430, 333	15	
			W 430, 333	>1,0	
			V 430, 353	1,0	
			Tm 430, 354	>0,5	
	Nd^{8} II 430,357	0,01–0,4			
			Pr 430, 359	0,5	
			Hf 430, 360	>0,25	
			Er 430, 381	>1,0	
			Nb 430, 388	>1,0	
			Mo 425, 249	5,0	
			Ce 425, 245	5,0	
	Nd^{5} II 425,244	0,1–1,5	Узкая полоса CN		
			Co 425, 231	0,5	
			Cr 425, 224	1,0	
Самарий			Th 432, 869	2,5	Разрешается
			Pr 432, 898	>1,0	
			Th 432, 900	1,0	
	Sm^{7} II 432,901	0,05–1,0			
			Pr 432, 941	>1,0	
			Mn 432, 942	>1,0	
			V 442, 456	5,0	
			Ca 442, 540	20	Мешает фон
			Ti 442, 439	10	
			Nd 442, 434	0,25	
	Sm^{8} II 442,434	0,03–1,0	Полоса CN		Со стороны длинных волн
			Zr 442, 433	>5,0	
			Ce 442, 431	10	
			Cr 442, 428	0,5	
			Mo 442, 420	10	
			Cr 442, 407	1,0	
Диспрозий			Nb 430, 869	0,4	
			Mo 430, 865	0,25	
			Er 430, 863	>0,5	
	Dy^{7} II 430,862	0,05–1,0	Полоса CN		
			Ti 430, 850	2,0	
			Ce 430, 850	10	
Скандий			Gd 424, 655	0,2	
			Tb 424, 659	>1,0	
			Ce 424, 671	0,1	Мешает ⩾0,5%
	Sc^{12} II 424,683	0,0006–0,06			
			Nd 424, 688	>1,5	
			Dy 424, 736	0,5	
			Nd 424, 737	0,05	
			Sm 424, 739	0,05	
			Fe 424, 743	0,05	

Продолжение таблицы 7

I	2	3	4	5	6
			Gd 43I, 385	0,2	
			Sm 43I, 387	>I,0	
			Nb 43I, 387	0,75	
			Dy 43I, 388	0,5	
			V 43I, 389	0,3	
			Zr 43I, 397	>I,0	
	Sc^{10} II 43I,408	0,005–0,2	Узкая полоса CN		
			Fe 43I, 429	>2,5	
			Ti 43I, 435	>I,0	
			Pr 43I, 435	I,0	
			Nd 43I, 437	0,75	
			Gd 43I, 440	I,5	
			Ce 43I, 448	2,0	
			Ta 43I, 45I	>I,0	
Иттрий			Nd 437, 504	0,5	
			Mo 437, 50I	I,5	
			Gd 437, 499	I,0	
			Sm 437, 497	0,I	
			Mn 437, 495	0,5	
	Y^{12} II 437,493	0,00I–0,02			
			Co 437, 492	2,5	
			Nd 437, 492	I,0	
			Mo 437, 489	>3,0	
			Ti 437, 480	5,0	
			Dy 437, 480	I,5	
			Th 437, 479	I,0	
			Fe 430, 938	0,5	Мешает >I5%
	Y^{10} II 430,963	0,025–0,2	Полоса CN		
			Cr 430, 97I	0,I	
			Ce 430, 974	0,5	
			V 430, 960	0,I	
			Th 430,999	3,5	

Таблица 8

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в области спектра 260–360 нм и линии мешающих элементов (для прибора с дисперсией 0,4 нм/мм)

Элемент	Аналитическая линия нм	Интервал определяемых содержаний %	Мешающие элементы: Перекрывающая линия нм	Содержание, при котором появляется мешающая линия, %	Примечание
I	2	3	4	5	6
Лантан	La^9 II 324,5I2	0,025–0,75	U 324, 479	0,8	
			Ce 324, 495*)	5,0	
			Nd 324, 507	0,75	
			Mn 324, 5I0	0,5	
			Sm 324, 5II	0,5	
			Ce 324, 5I2	3,0	
			Полоса CN		Со стороны длинных волн
			Dy 324, 5I4	0,I	
			Ce 324, 5I7	0,3	
	La^{10} II 333,749	0,0I–0,2	Er 333, 725	0,2	
			Th 333, 749	2,5	
			Узкая полоса CN		Учитывать фон с двух сторон
			Ta 333, 750	5,0	
			Dy 333, 750	2,5	
			Ce 333, 750	3,0	
	La^6 II 26I,033	0,2–3,0			
			Ce 26I, 033	5,0	
			Cr 26I, 029	2,5	
			Nb 26I, 027	I,5	
			Mo 26I, 020	0,3	Мешает ≥I%
			Mn 26I, 020	0,I	
			Ta 26I, 0I3	3,0	
	La^7 II 3I0,459	0,I–I,5	Ta 3I0, 442	5,0	
			Th 3I0, 445	I,0	
			Ce 3I0, 447	I0	
			Ce 3I0, 459	I0	
			Ti 3I0, 459	0,5	
			Cr 3I0, 470	0,75	
Церий	Ce^7 II 320,I7I	0,05–2,0	W 320, I58	I,5	
			Ti 320, I59	0,I	Разрешается
			Sm 320, I79	I,0	
			Ta 320, I97	0,I	Лежит на полосе CN
			Th 320, 2I3	I,5	
	Ce^6 II 3I6,4I5	0,25–3,0	Zr 3I6, 43I	I,0	
			Fe 3I6, 430	I0	
			Ni 3I6, 4I7	2,5	
			Слабая полоса CN		
			Dy 3I6, 404	I,0	
			Th 3I6, 387	I,0	
	Ce^6 II 3I6,9I8	0,I5–I0	Mn 3I6, 930	2,5	
			Er 3I6, 929	0,25	
			Th 3I6, 927	I,0	
			Полоса CN		
			W 3I6, 897	0,I	

*) Контрольная линия Ce 308, 447 нм.

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
Неодим			Th 3II, 574	0,3	
			Ta 3II, 586	>I,0	
			Ce 3II, 598	3,0	
	Nd II 3II,6I4	0,3–2,5			
			W 3II, 62I	5,0	
			Fe 3II, 625	7,5	
			Cu 3II, 635	>3,0	
			Th 3II, 648	0,3	
			Ti 32I, 827	0,I	
			Th 32I, 63I	I,0	
Самарий			V 32I, 836	0,I2	
			Ce 32I, 838	0,5	
			Mo 32I, 85I	0,4	
	Sm[6] II 32I, 860	0,I–I,0			
			W 32I, 86I	0,3	
			Ti 32I, 868	2,5	
			Zr 32I, 868	>5,0	
			Cr 32I, 969	2,5	
			Ce 32I, 894	0,08	
			Mn 329, 603	0,I5	
			Nb 329, 60I	0,5	
			Dy 329, 592	2,5	
			V 329, 590	5,0	
			Fe 329, 582	5,0	
	Sm[6] II 329,58I	0,I–I,5			
			Th 329, 577	20	
			Ti 329, 565	I,0	
			Th 329, 553	0,25	
			Nb 336, 587	I,5	
	Sm[7] II 336,586	0,06–0,5	Полоса CN		
			Ce 336, 584	I,0	
			Cr 336, 580	I,0	
			Dy 336, 580	0,5	
			Ni 336, 577	0,05	
			Nd 336, 57I	0,2	
			V 336, 555	0,I	
Европий			Fe 272, 804	35	
			W 272, 795	>I,0	
	Eu[9] II 272,778	0,0I–0,2			
			Ta 272, 778[*)]	0,I	
			Sm 272,774	I0	
			Ce 272, 768	>I0	
			Fe 272, 754	20	
			Mn 272, 740	I,0	
			Mo 28I, 399	0,5	
	Eu[9] II 28I,395	0,0I–0,2	Узкая полоса CN		
			Hf 28I, 386[**)]	0,06	
			Ta 27I, 7I8[*)]	>I,0	
			Mo 27I, 7I6	>I,0	
	Eu[7] II 27I,697	0,I–I,0			
			W 27I, 690	>I,0	
			Nb 27I, 662	0,5	

[*)] Контрольная линия Ta 27I,467 нм.
[**)] Контрольная линия Hf 269,640 нм.

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
Гадолиний			Cr 300, 970	5,0	
			Th 300, 972	I,0	
			Ce 300, 977	I,5	
			Zr 300, 98I	>3,0	
			Sm 30I,00I	>I,0	
			Ti 30I, 0I4	~I0	
	Gd^{9} II 30I,0I4	0,0I-0,4			
			Fe 30I, 0I4	5,0	
			Dy 30I, 020	0,5	
			Zr 30I, 023	~I0	
			Fe 3I0, 030	0,I	
			Nb 3I0, 040	0,2	
			Cr 3I0, 050	I,0	
			Mo 3I0, 05I	2,0	
	Gd^{10} II 3I0,05I	0,0I-0,2			
			Tb 3I0, 05I	I,0	
			Dy 3I0, 060	2,5	
			Ti 3I0, 067	I,0	
			Fe 3I0, 067	0,I	
Тербий			Th 322, 030	0,2	
			Ti 322, 028	I0	
			W 322, 006	2,0	
	Tb 32I,995	0,02-0,4			Тщательно учитывать фон
			Ce 32I, 995	I0	
			Sm 32I, 986	>0,5	
			Fe 32I, 98I	I0	
			Zr 32I, 98I	I,0	
			Ti 306, 980	5,0	
			Mn 306, 997	0,I5	
	Tb^{7} 307,005	0,I-I,0			
			Th 307, 0I0	2,5	
			Mn 307, 027	0,03	
			Th 328, 559	5,0	
			Ti 328, 525	5,0	
			Ce 328, 522	0,I	
			Fe 328, 520	5,0	
			Ti 328, 505	0,2	
	Tb^{8} II 328,504	0,02-0,4			
			V 328, 502	0,5	
			Mo 328, 502	0,25	
			Zr 328, 47I	0,00I	
			Mo 328, 462	3,0	
			Ta 328, 46I	I,5	
Диспрозий			Ti 33I, 99I	0,5	
			Tb 33I, 99I	>I,0	
			Th 33I, 99I	I,0	
			Er 33I, 989	0,5	
			Mn 33I, 989	5,0	
	Dy^{8} II 33I,989	0,0I5-0,25			
			Eu 33I, 989	0,5	
			Co 33I, 982	0,3	

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			Ti 345, 4I6	>I,0	
			Th 345, 42I	I0	
			Ce 345, 425	I0	
			Er 325, 432	0,5	
	Dy^{8} II 345,433	0,0I5–0,25	Узкая полоса CN		
			Nd 345, 439	5,0	
			Ce 345, 447	>I0	
			Dy 345, 452	3,0	
Гольмий			Ti 345, 639	I,0	
			Ce 345, 634	5,0	
			Nb 345, 6I0	I0	
	Ho^{10} II 345,600	0,003–0,I			
			Er 345, 600	I,0	
			Th 345, 594	0,75	
			Zr 345, 59I	0,I	
			Ce 34I, 670	0,I5	
			Zr 34I, 669	0,08	
			Ce 34I, 655	0,8	
	Ho^{8} II 34I,646	0,05–0,4			
			Er 34I, 645	>I,0	
			Th 24I, 642	I,0	
			Fe 34I, 629	I0	
Эрбий			Ti 33I, 26I	0,25	
			Nb 33I, 260	0,2	
	Er^{8} II 33I,242	0,008–0,I			
			Sm 33I, 24I	0,I	
			Dy 33I, 233	0,3	
			Ni 33I, 232	0,3	
			Nb 322, 093	3,0	
			Ce 322, 087	I,0	
			Cu 322, 075	I0	
	Er^{7} II 322,073	0,03–0,5	Полоса CN		
			Dy 322, 050	0,3	
			Ti 322, 047	0,05	
			Co 322, 043	2,5	
			Zn 267, 053	I0	
			Mo 267, 032	I,0	
	Er^{7} II 267,026	0,I–0,5			
			Cr 267, 024	2,5	
			V 267, 023	2,5	
			Mn 267, 020	2,5	
			Nb 267, 0I5	5,0	
Тулий			Ti 3I3, I50	2,5	
			Th 3I3, I36	I,0	
	Tm^{12} II 3I3,I26	0,003–0,05	Полоса CN		
			Cr 3I3, I2I	0,I5	
			Mo 3I3, I20	I,5	
			Zr 3I3, II0	>I,5	
			Be 3I3, I07	0,00I	
			Th 3I3, I07	I,0	

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			Hf 286, 982	0,003	
			Zr 286, 96I	0,003	
			Fe 286, 93I	0,5	
	Tm 286,922	0,025–0,4			
			V 286, 9I3	I,0	
			W 286, 9I0	3,0	
			Fe 286, 887	5,0	
			W 3I5, I29	I,5	
			Ce 3I5, II3	0,I	
			Th 3I5, I00	2,5	
	Tm^{10} II 3I5,I03	0,006–			
			Fe 3I5, I00	I0	
			Ta 3I5, 085	3,0	
			Ca 3I5, 074	I0	Мешает фон
Иттербий			Nb 328, 945	I,5	
			Fe 328, 944	5,0	
			V 328, 939	0,5	
	Yb^{12} II 328,937	0,0004–0,0I		Узкая полоса CN	
			Er 328, 936	0,25	
			Fe 328, 935	7,5	
			Ce 328, 928	2,5	
			Mo 328, 90I	0,5	
			Th 289, I25	0,5	
			Mo 289, I27	0,75	
			Mn 289, I32	0,3	
	Yb^{11} II 289,I38	0,003–0,I			
			Er 289, I39	I,0	
			Fe 289, I40	I0	
			Tb 289, I4I	>I,0	
			Nb 289, I4I	I0	
			Cr 289, I4I	0,I	
			V 289, I64	0,5	
			Ce 275, 089	>I0	
			Fe 275, 068	>0,5	
			Fe 275, 073		
			Cr 275, 073	0,05	
			Mo 275, 050	5,0	
	Yb^{8} II 275,048	0,05–0,4			
			Ce 275, 048	7,5	
			Mn 275, 043	2,5	
			Ta 275, 04I	I,0	
			Er 275, 0I7	I,0	
			Fe 275, 0I4	5,0	
			W 275, 0I5	>I,0	
Лютеций			Ta 26I, 525	0,3	
			Co 26I, 533	I,5	
			Mo 26I, 539	I,5	
			Er 26I, 542	0,5	
	Lu^{11} II 26I,542	0,003–0,I			
			Fe 26I, 542*)	I,5	
			Ce 26I, 546	20	
			Ta 26I, 545	I0	
			Ta 26I, 565		

*) Контрольные линии: Fe 267,32I нм и Fe 26I,449 нм.

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			V 29I, I06	0,5	
			Cr 29I, II4	2,5	
			Th 29I, I32	0,I5	
	Lu^{10} II 29I,I39	0,006–0,2			
			Er 29I, I42	0,5	
			Co 29I, I45	2,5	
			Ce 29I, I5I	I,0	
			Mn 290, 055	I,5	
			Ce 290, 037	>3,0	
			Ta 290, 036	0,2	
	Lu^{9} II 290,030	0,0I–0,4			
			Cr 290, 025	5,0	
			Mn 290, 0I6	0,5	
			Th 290, 000	0,0I	Мешает ≥2%
			V 289, 996	I0	
			Co 289, 982	2,5	
Иттрий			Mn 324, 270	0,75	
			Ta 324, 257	0,75	
			Nb 324, 253	6,0	
			Dy 324, 25I	0,3	
			Nb 324, 24I	I,5	
	Y^{12} II 324,228	0,003–0,05	Полоса CN		
			Fe 324, 227	0,5	
			Th 324, 226	0,5	
			Zr 324, 2I6	I0	
			Ce 324, 2I3	2,0	
			Ta 324, 205	0,5	
			Nb 324, 205	I,5	
			Sm 324, 203	2,5	
			W 324, 202	0,5	Мешает ≥I,5%
			Ni 324, 200	I,5	
			Ti 324, I99	0,05	Мешает ≥0,5%
			V 324, I93	0,I	
			Mo 332, 766	0,75	
			Zr 332, 767	>I,0	
			Nd 332, 769	0,75	
	Y^{11} II 332,787	0,006–0,05	Полоса CN		
			Th 332, 789	I,25	
			Ce 332, 790	0,5	
			Sm 332, 790	0,06	
			Nb 332, 792	I,0	
			Fe 3I9, 952	0,0I	Мешает ≥ I0%
			Ti 3I9, 992	0,008	Мешает ≥0,5%
			Hf 3I9, 999	0,75	
			Mo 320, 02I	2,0	
	Y^{11} II 320,027	0,0I–0,4			
			Ni 320, 042	0,5	
			Fe 320, 047	0,00I	Мешает ≥0,5%
			Ce 320, 05I	-	Разрешается
			Nb 320, 053	0,5	

Продолжение таблицы 8

I	2	3	4	5	6
			Cr 298, 403	I,0	
			Ce 298, 4II	I0	
			Ni 298, 4I3	0,05	
			Co 298, 4I3	>I,0	
			W 298, 4I4	2,0	
	Y I 298,426	0,05–I,5			
			Th 298, 430	I,0	
			V 298, 433	0,5	
			Ta 298, 435	I,0	
			Nb 298, 435	I,0	
			Dy 298, 435	2,5	
			Hf 298, 436	5,0	
			Ge 298, 456	I,0	
Торий			Ce 287, 062	2,5	
			Fe 287, 062	>5,0	
			V 287, 055	0,03	
			W 287, 053	>I,0	
			Ce 287, 050	2,5	
			Cr 287, 044[ж)]	0,05	
	Th[8] II 287,04I	0,03–2,0			
			Mo 287, 0I8	I,5	
			Cr 287, 0I8	0,05	
			V 287, 0II	0,5	
			Mn 287, 008	0,5	
			Mo 329, I59	3,0	
			V 329, I67	I,0	
	Th[8] II 329,I74	0,06–2,0			
			Cr 329, I76	0,I	
			Ta 329, I89	0,I	
			Mo 329, I92	I0	
			Nb 329, 202	0,I5	
			Fe 329, 202	>0,5	
			Ti 329, 207	0,05	
Скандий			Dy 335, 359	I,0	
			Cr 335, 36I	0,75	
			Zr 335, 365	I,0	
			Nb 335, 369	5,0	
			Er 335, 370	I,0	
	Sc[12] II 335,373	0,0008–0,02			
			Yb 335, 374	5,0	
			W 335, 374	>2,0	
			V 335, 377	0,09	
			Ce 335, 394	2,5	
			Fe 335, 406	5,0	
			U 327, 322	I0	
			Sm 327, 332	2,0	
			Sm 327, 348	>I,0	
			Nb 327, 35I	3,5	
	Sc[11] I, II 327,362	0,00[illegible]			
			Hf 327, 365	I,5	
			Th 327, 386	0,75	
			Ce 327, 393	>I,5	
			Co 327, 393	0,5	

ж)Контрольная линия Cr 296,764 нм (несколько более сильная).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Рекомендуемый порядок фотографирования спектров

Наиболее чувствительные аналитические линии редкоземельных элементов иттриевой подгруппы расположены на участке спектра 260–360 нм, цериевой подгруппы – на участке 420–470 нм. Нельзя одновременно сфотографировать оба участка спектра. Наиболее рационально поступать следующим образом.

Если заранее известно, что в пробе преобладают редкоземельные элементы цериевой подгруппы, начинают с определения этих элементов. Получают спектры проб и эталонных образцов в области 420–470 нм и определяют содержание в пробах элементов цериевой подгруппы, скандия, а также содержание иттрия по линии Y 437,493 нм. Если иттрия содержится менее 0,02%, то элементы иттриевой подгруппы обычно не удается определить даже по наиболее чувствительным линиям, и анализ на этом заканчивают. Если содержание иттрия более 0,02% или если оно менее 0,02%, но требуется обязательно определить торий, получают спектры анализируемых и эталонных образцов в области 260–360 нм и определяют редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, иттрий и торий.

Если заранее известно, что в пробе преобладают редкоземельные элементы иттриевой подгруппы, начинают с определения этих элементов. Получают спектры проб и эталонных образцов в области 260–360 нм и определяют содержание в пробах элементов иттриевой подгруппы, тория, а также наиболее распространенных элементов цериевой подгруппы (церия и лантана). Если содержание церия и лантана настолько мало, что определить их не удается, обычно анализ на этом заканчивают.

Если никаких предварительных сведений о составе проб не имеется, анализ начинают с определения редкоземельных элементов цериевой подгруппы, так как эти элементы более широко распространены в природе.

Таким образом, во многих случаях иттрий, лантан, церий и некоторые другие элементы определяют по нескольким линиям, расположенным как в видимой, так и в ультрафиолетовой областях спектра. В таких случаях сопоставляют результаты двух определений и, если расхождения между ними не превышают указанных в табл. 2 текста инструкции, за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух определений. Если расхождения между повторными определениями превышают указанные в табл. 2, выясняют причину этого.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Наиболее распространенные минералы редкоземельных элементов

№№ пп	Минерал	Химическая формула	Теоретическое содерж. окислов РЗЭ (суммарное), %	Рекомендуемое разбавление (во сколько раз)
I	2	3	4	5
		СИЛИКАТЫ		
I.	Гадолинит	$Y_2FeBe_2[O/SiO_4]_2$	48–55	20–30
2.	Бритолит	$[Na,Ce,Ca]_5[F/SiO_4(PO_4)_3]$	50–65	20–30
3.	Алюмобритолит	$[Ca,Al,Ce,La,Y,Fe]_5[(F,OH)][SiO_4,PO_4,AlO_4)_3]$		
4.	Иттробритолит (абукумалит)	$[Y,Th,Ca]_5[(F,O)][SiO_4,PO_4,AlO_4)_3]$		
5.	Ортит	$(Ca,Ce,Mn)_2(Fe^{\cdot\cdot},Fe^{\cdot\cdot\cdot},Mg)Al_2[O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$	8–29	5–I0
6.	Иттроортит	Та же, но содержит Y		
7.	Mg – ортит	$Ca,Ce,Mg,Al[O/OH/SiO_4/Si_2O_7]$		
8.	Ринкит	$Na(Ca,Ce)_2(Ti,Ce)[F/O/Si_2O_7]$	I3–20	5–I0
9.	Ринколит (ловчоррит)	Та же, но содержит Sr		
I0.	Чевкинит	$[Ce,La,Ca]_4Fe^{\cdot\cdot}(Ti,Al,Fe^{\cdot\cdot\cdot})_2Ti_2[O_4/Si_2O_7]]_2$	26–47	20
II	Иттриалит	$Y_2(Th)[Si_2O_7]$	50–65	25–30
I2.	Церит	$(Ca,Fe)Ce_3H[(OH)_2/SiO_4/Si_2O_7]$ $[La,Dy,Al]$	70–75	35
I3.	Стенструпин	$Na_2Ce(Mn,Ta,Fe^{\cdot\cdot})H_2[(Si,P)O_4]_3$	24–35	20
I4.	Вудьяврит	$Ce_4(Ti_2O_6)_3\cdot nSiO_2\cdot mH_2O$	I5–25	I0
I5.	Спенсит	$(Y,Ca)_4(Al,Fe)B_3[(O,OH)/SiO_4]_4$	20–30	I0–I5
		КАРБОНАТЫ		
I.	Лантанит	$(La,Dy,Ce)_2(CO_3)_3\cdot 8H_2O$	50–55	25–30
2,	Сахамалит	$[Ce,La,Nd]_2(Mg,Fe)[CO_3]_4$	3I–52	20–25
3.	Бербанкит	$Na_2[Ca,Sr,Ba,Ce,La]_4[CO_3]_5$	I0–I5	5–I0
4.	Анкелит	$Sr_3(Ce,La,Dy)_4[(OH)_4/(CO_3)_7]\cdot 3H_2O$	44–50	25

I	2	3	4	5
		ФТОРКАРБОНАТЫ		
I.	Бастнезит	$Ce[F/CO_3]$	75–78	35
2.	Хуанхит	$Ba,Ce[F/(CO_3)_2]$	34–40	20
3.	Паризит	$Ca,Ce_2[F_2/(CO_3)_3]$	55–80	30–35
		ФТОРИДЫ		
I.	Иттрофлюорит	$[Ca,Y]F_{2-2,33}$	8–2I	5
2.	Церфлюорит	$[Ca,Ce]F_{2-2,33}$		
3.	Флюоцерит	$[Ce,La]F_3$	68–7I	30–35
4.	Гагаринит	Na,TR,CaF_6	55–65	30
5.	Чухровит	$Ca_3Al_2TR[SO_4/F_{13}]\cdot 10H_2O$	II–20	5–I0
		ФОСФАТЫ		
I.	Монацит	$Ce[PO_4]$	58–75	25–30
2.	Цералит	$(Ca,Ce,La,Th)[PO_4]$	25–30	I0–I5
3.	Рабдофанит	$Ce[PO_4]\cdot 2H_2O$	32–65	I5–20
4.	Ксенотим	$Y[PO_4]$	57–75	30
5.	Вейншенкит	$(Y,Er)[PO_4]\cdot 2H_2O$	44–55	20–25
6.	Черчит	$[Ca,Ce]PO_4$		
		ОКИСЛЫ		
I.	Давидит	$(Fe,Ce,U)_2(Ti,Fe^{'''})_5O_{12}$	II–I9	I0
2.	Фергюсонит	$Y(Nb,Ta)O_4$	30–45	I5–20
3.	Эвксенит-поликраз	$(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH)_6$	20–35	I0–I5
4.	Эшинит	$(Ce,Nb,Th,Y)(Ti,Nb_2)_2O_6$	I5–32	I0
5.	Ферсмит	$(Ca,TR)(Nb,Ti)_2(OH,O,F)_6$	3–I7	5–I0
6.	Самарскит	$(Y,Er)_4[(Nb,Ta)_2O_7]_3$	I5–23	I0
7.	Смесь окислов РЗЭ, Y и Th, выделенная из природных материалов химическим путем	$\Sigma TR_2O_3+Y_2O_3+ThO_2$	I00	30–35

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Пример построения единой характеристической кривой фотопластинки по большому числу линий спектра железа

Для построения единой (для двух фотопластинок) характеристической кривой выбирают на I фотопластинке в области спектра 420–470 нм не менее пяти любых линий железа различной интенсивности, в том числе не менее двух слабых линий. Эти линии фотометрируют во всех ступенях ослабителя и результаты записывают в виде таблицы (табл. I). Таким же образом фотометрируют линии железа на II фотопластинке и результаты записывают в виде таблицы (табл. 2).

Данные табл. I и 2 переносят в табл. 3, располагая столбики почернений линий таким образом, чтобы в каждой строке находились близкие по величине почернения, и для каждой строки находят среднее арифметическое значение почернения $\bar{S}$.

Для фотографирования спектра железа использован девятиступенчатый кварцевый ослабитель УФ-28I, пропускаемость ступенек которого характеризуется данными, приведенными в табл. 4 (паспортные данные).

Таблица I

Почернение линий в спектре железа, сфотографированном через девятиступенчатый ослабитель на I фотопластинке

№№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа, S . I00				
	I	2	4	7	9
8	2	4	2,5	29	76
7	6	II	5	44	88
6	II	I7	II,5	56	II3
5	I4	22	I5,5	74	I25
4	I9	27	24	86	I48
3	27	39	29	II0	I60
2	35	42	39	I22	I78
I*)	43	52	44	I44	200

*) В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя №№ I и 9.

Таблица 2

Почернения линий в спектре железа, сфотографированном через девятиступенчатый ослабитель на II фотопластинке

№№ ступеньки ослабителя	Почернения линий железа, S . I00				
	3	5	6	8	I0
8	3	2	I5	60	90
7	8	6	23	73	II5
6	I0,5	I0	34	87	I3I
5	I5,5	I5	44	I04	I47
4	23	2I	50	II9	I65
3	29	30	6I	I37	I80
2	38,5	38	75	I58	200
I*)	46	45	96	I75	2I0

*) В этой строке дано среднее арифметическое почернение для ступеней ослабителя №№ I и 9.

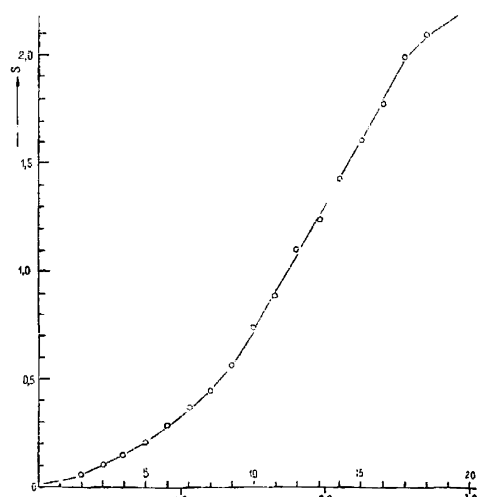

Рис.2. Единая характеристическая кривая для области спектра 420-470 нм.

Таблица 3

Вычисление марок почернения

№№ пп	Почернение линий железа, S · I00										$\Sigma(S)\cdot 100$	Число линий n	$\bar{S}\cdot 100 = \frac{\Sigma(S)}{n}\cdot 100$
	I	2	3	4	5	6	7	8	9	I0			
I	2		3	2,5	2						9,5	4	2,4
2	6	4	8	5	6						29,0	5	5,8
3	II	II	I0,5	II,7	7,I0						54	5	I0,8
4	I4	I7	I5,5	I5,5	I5	I5					92	6	I5,3
5	I9	22	23	24	2I	23					I3I	6	2I,8
6	27	27	29	29	30	34					I76	6	29,3
7	35	39	38,5	39	38	44	29				262,5	7	37,5
8	43	42	46	44	45	50	44				3I4	7	44,8
9		52				6I	56	60			229	4	57,2
I0						75	74	73	76		298	4	74,5
II						96	86	87	88	90	447	5	89,4
I2							II0	I04	II3	II5	442	4	II0,5
I3							I22	II9	I25	I3I	497	4	I24,2
I4							I44	I37	I48	I47	576	4	I44,0
I5								I58	I60	I65	483	3	I6I,0
I6								I75	I78	I80	533	3	I78,0
I7									200	200	400	2	200,0
I8										2I0	2I0	I	2I0,0

Таблица 4

Характеристика девятиступенчатого кварцевого ослабителя УФ-28I (заводской № 700448)

Номер ступеньки ослабителя	Логарифм пропускания света	Разность логарифмов пропускания соседних ступенек
I	2,00	0,I6
2	I,84	0,I6
3	I,68	0,I4
4	I,54	0,I6
5	I,38	0,I6
6	I,22	0,I5
7	I,07	0,I4
8	0,93	
9	2,00	
	Среднее	0,I5

Находят разности между лагорифмами пропускания света для соседних ступенек. Так как эти разности различаются мало, находят их среднее арифметическое значение (0,I5). Принимая его за единицу шкалы на оси абсцисс и беря из табл. 3 значения $\bar{S}$, получают точки, соединяя которые строят единую характеристическую кривую для области спектра 420–470 нм. (рис. 2). Характеристическую кривую для области 260–360 нм строят аналогично.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Совместное выделение редкоземельных элементов, иттрия и тория из минералов и горных пород

Сущность метода

Если в пробе содержится меньше 0,3–0,5% редкоземельных элементов, спектральным анализом можно определить не все редкоземельные элементы.

Для определения всех редкоземельных элементов, а также иттрия и тория количественно выделяют эти элементы из пробы химическим способом и анализируют полученную смесь их спектральным методом.

Настоящий универсальный способ выделения редкоземельных элементов, иттрия и тория разработан З.Т.Катаевой (ИМГРЭ) для количественного совместного выделения этих элементов из самых различных минералов и горных пород, содержащих их в количестве тысячных долей процента и более. Навеска составляет от 3 г до 15 г.

Носителями редкоземельных элементов в горных породах и рудах являются самые разнообразные минералы, различающиеся составом, структурой и химическими свойствами. Поэтому для разложения проб последовательно используют несколько различных способов, а разложение выполняют в две-три стадии.

Для растворения карбонатов, фосфатов и сульфидов анализируемые пробы обрабатывают соляной или азотной кислотой, а иногда их смесью. Содержащиеся в пробе силикаты растворяют фтористоводородной кислотой. При этом попутно удаляют кремний. Оставшуюся сравнительно небольшую часть пробы (труднорастворимые минералы) подвергают дополнительному разложению в зависимости от того, какие именно минералы присутствуют в пробе.

Редкоземельные элементы концентрируют также в несколько стадий, на каждой из которых одни компоненты отделяют, а другие используют в качестве коллектора для редкоземельных элементов. Например, при отделении магния аммиаком и алюминия едким натром коллектором для редких земель служит железо; при осаждении фторидов редкоземельных элементов эту роль иг-

рает специально добавляемый в раствор кальций. I виде оксалатов редкоземельные элементы осаждают только один раз – после отделения всех мешающих элементов[*]).

Универсальный метод концентрирования позволяет выделять редкоземельные элементы, иттрий и торий как из минералов с большим содержанием редких земель, так и из горных пород и руд с низким их содержанием. Благодаря использованию групповых химических свойств редкоземельных элементов и подавлению комплексообразования устраняется самая характерная систематическая ошибка, наблюдаемая при выделении редкоземельных элементов, а именно потеря отдельных элементов и иттрия.

Реактивы и материалы

I. Азотная кислота х.ч. d I,42 и разбавленная I:2.

2. Серная кислота х.ч. d I,84.

3. Соляная кислота х.ч. d I,I9 и разбавленная I:I и I:2.

4. Фтористоводородная кислота х.ч., 40%-ная и разбавленная I:20.

5. Хлорная кислота х.ч., 40%-ная.

6. Щавелевая кислота х.ч., насыщенный и I%-ный растворы.

7. Аммиак, 25%-ный раствор, не содержащий CO_2 (перегнанный).

8. Натр едкий х.ч., 20%-ный раствор.

9. Аммоний азотнокислый х.ч., I%-ный раствор.

I0. Калий пиросернокислый х.ч.

II. Натрий углекислый безводный х.ч.

I2. Перекись водорода, 25%-ный раствор.

Ход анализа

Разложение навески

Навеску 3–I5 г (в зависимости от предполагаемого содержания редкоземельных элементов) обрабатывают разбавленной I:2 соляной или азотной кислотой в термостойком стакане. Раствор кипятят и упаривают до небольшого объема. Нерастворив-

[*]) Исключение составляет анализ фосфатного сырья (апатитов и фосфоритов), богатого кальцием и фосфором.

шийся остаток отфильтровывают, промывают водой, помещают в платиновую чашку и прокаливают (предварительно озоляют фильтр) при 600–700°С. После остывания содержимое чашки смачивают водой, приливают приблизительно 50 мл фтористоводородной кислоты и 30 мл хлорной кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10–20 мл хлорной кислоты и столько же воды, снова выпаривают досуха и прокаливают на плитке с открытой спиралью. Приливают 25–50 мл соляной кислоты 1:1, нагревают в течение 30 минут, добавляют горячей воды и переносят содержимое чашки в стакан. Если после кипячения этого раствора остается нерастворившийся остаток, его отфильтровывают и подвергают специальному разложению. Например, кварц и циркон сплавляют с углекислым натрием; окислы алюминия и титана – с пиросульфатом калия; монацит, рутил и флюорит разлагают серной кислотой и т.д. Сплавы растворяют в разбавленной соляной кислоте. Растворы, полученные на всех трех стадиях разложения, объединяют и разбавляют таким образом, чтобы каждому грамму навески соответствовало приблизительно 100 мл раствора.

Отделение кальция и магния

К раствору добавляют по 5 мл HCl d 1,19 на каждые 100 мл, кипятят 5–10 минут и осаждают аммиаком (не содержащим CO_2) гидроокислы редкоземельных элементов, иттрия, тория, железа, алюминия, титана, циркония и других элементов. После остывания осадок отфильтровывают и промывают. Если осадок небольшой, его промывают 1%-ным раствором азотнокислого аммония, если большой – водой. Гидроокислы переосаждают аммиаком.

Отделение алюминия

Осадок гидроокислов смывают обратно в стакан, в котором они осаждались, растворяют в горячей соляной кислоте и разбавляют до 400–1000 мл в зависимости от навески. Раствор кипятят и осаждают гидроокислы редкоземельных элементов, иттрия, тория, железа, титана и циркония 20%-ным раствором едкого натра, вливая его тонкой струей при перемешивании. Затем прибавляют избыток раствора щелочи, равный приблизительно од-

ной трети объема раствора, и кипятят раствор. После остывания отфильтровывают осадок, промывают его водой, смывая с фильтра, тщательно перемешивая и снова отфильтровывая через тот же фильтр. Промывание прекращают при pH фильтрата, равном 7 (по универсальной индикаторной бумаге).

Отделение натрия

Осадок гидроокислов переосаждают дважды аммиаком, освобождаясь таким образом от натрия, который мешает осаждению фторидов редкоземельных элементов. Одновременно отделяется магний, если он не полностью отделился ранее.

Осаждение фторидов редкоземельных элементов

Осадок гидроокислов смывают с фильтра в платиновую чашку (туда же добавляют золу высушенного и сожженного в тигле фильтра) и растворяют в концентрированной фтористоводородной кислоте. Раствор упаривают на водяной бане приблизительно вдвое, прибавляют фтористоводородную кислоту до прежнего объема и снова упаривают. Когда осадок гидроокислов полностью растворится, а на дне чашки образуется белый осадок фторидов редкоземельных элементов (если их очень мало, видимого осадка может и не быть), добавляют раствор азотнокислого кальция, содержащий 40 мг кальция, в качестве коллектора. Раствор упаривают до небольшого объема (но не до влажных солей), разбавляют холодной водой и оставляют на ночь. Осадок фторидов редкоземельных элементов и кальция отфильтровывают через два сложенных вместе фильтра – с белой и с синей лентами (полиэтиленовая или эбонитовая воронка). Осадок промывают разбавленной I:20 фтористоводородной кислотой, содержащей по нескольку миллилитров азотной кислоты и I%-ного раствора азотнокислого аммония. Осадок смывают в ту же чашку, фильтр озоляют и прокаливают, золу присоединяют к осадку. Приливают 5–I0 мл хлорной кислоты и упаривают раствор досуха. Обработку хлорной кислотой повторяют. Затем прибавляют 2–3 мл соляной кислоты d I,I9, столько же воды и нагревают до раст-

ворения осадка. Раствор, полученный при растворении осадка, помещают в стакан емкостью 50–100 мл[x].

Для отделения кальция осаждают гидроокисли аммиаком. Осадок отмывают от избытка аммиака. Для переведения гидроокислов в оксалаты осадок гидроокислов редкоземельных элементов, иттрия и тория переносят водой в стакан, в котором они осаждались, приливают равное количество насыщенного раствора щавелевой кислоты, нагревают и оставляют до следующего дня. Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, переносят в платиновый тигель, озоляют фильтр, прокаливают осадок при 600–700°С и взвешивают. Полученный порошок представляет собой смесь окислов редкоземельных элементов, иттрия и тория.

---

[x] При микрограммовых количествах редкоземельных элементов раствор помещают в центрифужную пробирку на 10 мл из огнеупорного стекла. Осаждают гидроокисли аммиаком, центрифугируют, осадок промывают водой. Для переведения гидроокислов в оксалаты в пробирку приливают несколько капель насыщенного раствора щавелевой кислоты, тщательно перемешивают, нагревают в горячей воде и оставляют до следующего дня. Центрифугируют, сливают раствор и прокаливают осадок непосредственно в пробирке при 600°С.

Изъятые из употребления инструкции	Заменяющие их инструкции
№ 52-Х № 53-Х	№ I03-Х
№ 92-Х	№ II3-Х
№ 90-Х	№ II5-Х
№ 9-ЯФ	№ II6-ЯФ
№ I3-Х	№ II9-Х
№ I07-С	№ I4I-С
№ 8-С	№ I50-С
№ 95-ЯФ	№ I58-ЯФ
№ 69-Х	№ I63-Х
№ 78-Х	№ I74-Х

Инструкция № I77-С

Заказ № 255. Л-69865. Подписано к печати 23/X-80г.
Объем 3,4 уч.-изд.л. Тираж 750

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974г.

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

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

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[1] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,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	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого выше 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 цифр (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

Количественный анализ

[1] Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru