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

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция №102-С

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ, ИТТРИЙ, ТОРИЙ, СКАНДИЙ

МОСКВА
1970

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 I ноября 1964 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 №102-С

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

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
(ВИМС)

Москва, 1970

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964г. инструкция № 102-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

(Протокол № 17 от 8.IУ.1970г.)

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

Инструкция № I02-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от I8 мая I964г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I7 от 8.IУ.70г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие.....
...1.VI.70г.....

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ИТТРИЯ, ТОРИЯ И СКАНДИЯ В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ[x)]

Сущность метода

Разработанная Л.Г. Логиновой и М.М. Малашкиной в спектральной лаборатории ИМГРЭ в I964-68гг. методика количественного спектрального определения индивидуальных редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в редкоземельном минеральном сырье на спектрографе ДФС-I3 с решеткой 600 штр/мм является усовершенствованным вариантом предложенного А.К. Русановым, В.М. Алексеевой, Н.В. Ильясовой и В.Г. Хитровым метода количественного определения индивидуальных р.з.э., иттрия и тория в силикатных горных породах на спектрографе ДФС-I3 с решеткой I200 штр/мм[8].

Методика заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферным порошком из канала угольного электрода в электрической дуге и измерении интенсивности спектральных линий определяемых элементов фотографическим путем.

Буферная смесь, служащая для устранения влияния состава образцов на результаты анализа, состоит из 45% порошка, имитирующего состав силикатной горной породы ("силикатная смесь").

---

x) Внесена в НСАМ спектральной лабораторией ИМГРЭ, I968г.

45% угольного порошка и 10% углекислого бария.

"Силикатную смесь" используют также для разбавления образцов, богатых редкими землями, и, кроме того, в качестве основы при изготовлении стандартных образцов. "Силикатная смесь" состоит из 59% кварца, 40% микроклина и 1% окиси железа.

Анализируемые пробы (горные породы; предварительно разбавленные "силикатной смесью" минералы и выделенные суммы окислов р.з.э.) разбавляют буферной смесью в отношении 1:2. При таком разбавлении состав силикатных горных пород, породообразующих и акцессорных минералов в достаточной степени нивелируется по основным компонентам и приближается к составу стандартных порошков.

Барий, вводимый в виде углекислой соли, стабилизирует температуру дуги, уменьшает влияние состава анализируемых проб на результат анализа и повышает его воспроизводимость.

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

В качестве внутреннего стандарта используют европий, содержание которого в сумме редких земель в среднем не превышает 0,5%[1]. Поэтому появление линий европия в спектре горных пород, богатых редкими землями, или в спектре предварительно разбавленных редкоземельных минералов наименее вероятно. Европий вводят в буферную смесь в виде окиси (Eu_2O_3) в количестве 0,045%[x)].

Барий, рекомендованный ранее в качестве внутреннего стандарта[8], может быть использован лишь при анализе выделенной суммы окислов р.з.э., так как редкоземельные элементы и барий различно реагируют на изменение температуры облака дуги, вызываемое изменением концентрации щелочных элементов (натрия и калия) в образце, а это может быть причиной возникновения систематических ошибок при анализе горных пород и минералов.

---

x) В пробах, богатых европием, редкие земли определяют по абсолютной интенсивности спектральных линий с учетом фона.

Источником возбуждения служит дуга переменного тока силой 20 а или дуга постоянного тока силой 18 а.

Ввиду того, что редкоземельные элементы обладают сложными многолинейными спектрами, для анализа используют дифракционный спектрограф ДФС-13 (лучше с решеткой 1200 штр/мм) и устанавливают узкую щель (0,010-0,015 мм).

Каждую анализируемую пробу фотографируют в двух (при решетке 600 штр/мм) или в трех (при решетке 1200 штр/мм) областях спектра, чтобы использовать наиболее чувствительные, свободные от перекрытий линии редкоземельных элементов.

Определение выполняют по методу трех эталонов. Стандартными образцами (эталонами) служат смеси чистых окислов редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия с "силикатной смесью". Можно использовать в качестве основы также искусственную смесь реактивов того же химического состава.

Методика рекомендуется для определения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория в силикатных горных породах, в породообразующих минералах, а также в собственно редкоземельных минералах за исключением тантало-титано-ниобатов. Методика рекомендуется также для анализа суммы окислов редкоземельных элементов, выделенных из природных материалов химическим путем.

Методика опробована при анализе силикатных горных пород с повышенным содержанием р.з.э., акцессорных и породообразующих минералов, сухих остатков природных вод и сумм окислов редких земель, химически выделенных из горных пород, руд и минералов.

Прямое спектральное определение всей гаммы редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в природном материале с повышенным содержанием окисей титана (выше 10%), железа (выше 20%), марганца (выше 3%), ниобия (выше 5%), тантала (выше 10%), урана (выше 1%), циркония, никеля, кобальта, хрома, тория (выше 10% каждого), кальция (выше 30%) и других элементов вызывает значительные затруднения при использовании решетки 600 штр/мм, так как многие из аналитических линий р.з.э. перекрываются теми или иными линиями перечисленных выше элементов.

Чувствительность определения большей части индивидуальных редкоземельных элементов составляет 10^{-3} -10^{-2}%. Практически, при сумме окислов р.з.э. в пробе 0,01-0,03% такая чувствительность позволяет определять один-три элемента (иттрий, иттербий, лантан). При сумме р.з.э. 1-1,5% определяют всю гамму редкоземельных элементов за исключением европия, который используют в качестве внутреннего стандарта.

Оптимальное суммарное содержание окислов р.з.э. при использовании решетки 600 штр/мм составляет 1,0-3,5%. Поэтому редкоземельные и другие минералы, в которых сумма окислов р.з.э. составляет более 3,5%, а также выделенные суммы окислов р.з.э. анализируют после предварительного разбавления. Степень разбавления пробы зависит от предполагаемого содержания суммы р.з.э. в минерале. Перечень редкоземельных минералов и приблизительные коэффициенты их разбавления, рассчитанные на основании литературных данных[9], приведены в Приложении 1.

Если сумма окислов р.з.э. в минерале составляет меньше 3,5%, то такие минералы большей частью анализируют без разбавления. Перечень этих минералов дан в Приложении 2.

Если требуется полная расшифровка состава редких земель, а суммарное содержание р.з.э. меньше 0,3%, то прибегают к предварительному выделению суммы окислов р.з.э. Для этого может быть применен любой химический метод, обеспечивающий количественное выделение суммы окислов р.з.э. из анализируемого материала[2, 10]. Описание рекомендуемого химического метода выделения чистой суммы окислов р.з.э., иттрия, скандия и тория приведено в Приложении 3.

В приложении к Инструкции по внутрилабораторному контролю[8] отсутствуют допустимые расхождения для индивидуальных редкоземельных элементов, а нормируется только их сумма. Поэтому в табл.1 приведены расхождения между повторными определениями р.з.э., иттрия и скандия, рассчитанные по результатам, полученным в спектральной лаборатории ИМГРЭ.

Точность определения тория при его содержании 0,01-0,49%

№ 102-С

соответствует удвоенным допустимым расхождениям[8], то есть торий определяют по IУ категории классификации.

Таблица I

Расхождения между повторными определениями р.з.э.. иттрия и скандия

№№ пп	Фиксированные значения интервалов содержаний, %	Расхождения между повторными определениями отн. %
9	I-I,99	36
I0	0,5-0,99	39
II	0,2-0,499	42
I2	0,I-0,I99	48
I3	0,05-0,099	5I
I4	0,02-0,049	55
I5	0,0I-0,0I9	62
I6	0,005-0,0099	66
I7	0,002-0,0049	7I
I8	0,00I-0,00I9	78

Примечание к табл.I Величины расхождений между параллельными определениями рассчитаны, так же, как и в таблице допустимых расхождений в приложении к Инструкции по внутрилабораторному контролю[8], и соответствуют коэффициенту вариации метода для различных элементов от I0 до 25% (в зависимости от концентрации элемента).

Реактивы и материалы

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

2. Барий углекислый ч.д.а.

3. Окислы иттрия и редкоземельных элементов (лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лите-

ция) по РЭТУ №№ I072-I085 или I сорта [x].

4. Окись скандия "ОС-99" [x].

5. Двуокись тория х.ч. [x].

6. Окись железа ч.д.а.

7. Спирт этиловый.

8. Электроды угольные марки "С-I" и угольный порошок марки ос.ч. -4.

9. Кварц. Отбирают чистые кристаллы кварца без видимых включений других минералов. Кристаллы кварца для разрушения нагревают в муфельной печи при I200°С, затем измельчают до пудры. Порошок промывают дважды соляной кислотой I:I, затем декантацией дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу.

I0. Микроклин. Отбирают чистые кристаллы микроклина без видимых включений других минералов, разбивают и истирают до пудры.

Содержание примесей в полученных порошках проверяют полуколичественным спектральным анализом. Кварц и микроклин не должны содержать редкоземельных элементов, а содержание таких элементов, как титан, цирконий, ниобий, тантал, никель, кобальт, должно быть минимальным (тысячные доли процентра.)

II. Фотопластинки "спектрографические, тип П" чувствительностью I6 или 22 ед.ГОСТа, размером 9 х 24 см.

I2. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

I3. Буферная смесь. Приготовляют смесь, состоящую из 45% "силикатной смеси", 45% угольного порошка и I0% углекислого бария. В смесь вводят также 0,045% окиси европия (Eu_2O_3) [xx]. Для проверки чистоты смесь испарят, как описано в разделе "Ход анализа" [xxx].

---

x) Чистоту реактивов проверяют полуколичественным спектральным методом.

xx) Концентрацию внутреннего стандарта уточняют в соответствии с чувствительностью используемых фотоматериалов.

xxx) На спектрограмме не должны появляться наиболее чувствительные линии редкоземельных элементов Yb II 328,937 нм, Y II 324,228 нм и La II 433,373 нм.

I4. Основа для приготовления стандартных образцов ("Силикатная смесь"). Смесь состоит из 59% порошка кварца, 40% порошка микроклина и I% окиси железа. Чтобы убедиться в отсутствии редкоземельных элементов, 0,050 г полученной смеси и 0,I00 г буферной смеси (не содержащей окиси европия) испаряют как описано в разделе "Ход анализа".

Если принять, что состав микроклина отвечает теоретическому, то полученная "силикатная 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 чистого кварца и микроклина, то можно использовать искусственную смесь химических реактивов приблизительно того же состава:

кислота кремневая[x] х.ч. – 85 г;
окись алюминия ч.д.а. – 7,5 г;
окись железа ч.д.а. – I г;
калий углекислый ч.д.а. – 9 г.

Смесь сплавляют в муфельной печи при 900–I000°С в течение 2–3 час. Остывший сплав дробят и истирают до –200 меш.

I5. Стандартные образцы. Готовят две исходные смеси окислов – А и Б, состав которых представлен в табл.2 и 3. Все окислы редкоземельных элементов предварительно прокаливают в муфельной печи до постоянного веса в фарфоровых тиглях при 800°С[xx].

Для приготовления I г головного стандартного образца серии "А" отвешивают на аналитических весах 0,I20 г исходной смеси "А" и 0,880 г основы; для приготовления I г головного стандартного образца серии "Б" – 0,I09 г исходной смеси "Б" и 0,89I г основы.

Стандартные образцы с меньшим содержанием определяемых элементов готовят последовательным разбавлением головного стандартного образца основой в отношении I:I. Таким образом готовят всю серию стандартных образцов, состав которых указан в табл.4

x) Кремневую кислоту предварительно прокаливают при 900°С 2–3 часа.

xx) Окись лантана прокаливают в платиновой чашке при 600°С. Пользоваться фарфоровыми тиглями нельзя, так как при этой температуре окись лантана может сплавиться с глазурью фарфорового тигля.

Таблица 2

Состав исходной смеси "А"

№№ пп	Окисел	РЗТУ	Содержание по РЗТУ,%	Вес[x] окисла в смеси, г	Содержание окисла в смеси %
I	La_2O_3	Л-I	99,83	0,75	I4,0
2	CeO_2	Ic	-	I,50	28,04
3	Pr_2O_3	П-I	99,50	0,50	9,35
4	Nd_2O_3	Н-I	-	0,75	I4,0
5	Sm_2O_3	I077-63	99,83	0,50	9,35
6	Gd_2O_3	I079-63	99,93	0,75	I4,0
7	Dy_2O_3	I08I-63	99,85	0,50	9,35
8	Sc_2O_3	ОС- 99	-	0,I0	I,88
9	Y_2O_3	I072-63	99,95	0,I0	I,88

Таблица 3

Состав исходной смеси "Б"

№№ пп	Окисел	РЗТУ	Содержание по РЗТУ,%	Вес[xx] окисла в смеси, г	Содержание окисла в смеси, %
I	La_2O_3	Л-I	99,83	0,75	I2,5
2	CeO_2	Ic	-	I,00	I6,7
3	Sm_2O_3	I077-63	99,83	0,25	4,I7
4	Gd_2O_3	I079-63	99,93	0,75	I2,5
5	Tb_2O_3	I080-63	99,43	0,20	3,33
6	Dy_2O_3	I08I-63	99,85	0,25	4,I7
7	Ho_2O_3	I082-63	99,87	0,20	3,33
8	Er_2O_3	I083-63	99,93	0,25	4,I7
9	Tu_2O_3	Т-I	-	0,20	3,33
I0	Yb_2O_3	I085-63	99,96	0,20	3,33
II	Lu_2O_3	I086-63	99,90	0,20	3,33
I2	Y_2O_3	I072-63	99,95	0,75	I2,5
I3	ThO_2	х.ч.	-	I,00	I6,7

x/ Расчет сделан на 5,45 г смеси

xx/ Расчет сделан на 6,00 г смеси.

Таблица 4

Содержание редкоземельных элементов, иттрия, тория и скандия в стандартных образцах

№№ стандартных образцов	Серия "А" (Цериевая группа)				Серия "Б" (Иттриевая группа)			
	Содержание окислов, %				Содержание окислов, %			
	Церий	гадолиний лантан неодим	празеодим самарий диспрозий	иттрий скандий	Иттрий лантан гадолиний	церий торий	самарий диспрозий эрбий	лютеций тербий тулий гольмий иттербий
I	3,00	I,50	I,00	0,20	I,50	2,00	0,50	0,40
2	I,50	0,75	0,50	0,I0	0,75	I,00	0,25	0,20
3	0,75	0,375	0,25	0,050	0,375	0,50	0,I25	0,I0
4	0,375	0,I88	0,I25	0,025	0,I88	0,25	0,0625	0,050
5	0,I88	0,094	0,0625	0,0I25	0,094	0,I25	0,03I2	0,025
6	0,094	0,047	0,03I2	0,00625	0,047	0,0625	0,0I56	0,0I25
7	0,047	0,0234	0,0I56	0,003I2	0,0234	0,03I2	0,0078	0,00625
8	0,0234	0,0II7	0,0078	0,00I56	0,0II7	0,0I56	0,0039	0,003I2
9	0,0II7	0,0059	0,0039	0,00078	0,0059	0,0078	0,00I95	0,00I56

№ I02-С

Чтобы учесть наложение на аналитические линии полос циана или SiO и линий железа, входящих в "силикатную смесь" и буферный порошок, используют "нулевой" стандартный образец-"силикатную смесь", не содержащую редкоземельных элементов.

Все смеси (исходные смеси окислов, стандартные образцы и т.д.) готовят тщательным истиранием навесок порошков в агатовых ступках с добавлением этилового спирта из расчета 10 мл на 1 г изготовляемой смеси. Смесь смачивают до получения кашицы и затем тщательно истирают до полного испарения спирта. Остатки спирта удаляют высушиванием смеси в сушильном шкафу при 105-110°С.

Каждый стандартный образец смешивают в весовом отношении 1:2 с буферной смесью и тщательно истирают с добавлением спирта.

Аппаратура и оборудование

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 600 или 1200 штр/мм.
2. Генератор дуги переменного тока ДГ-2 или ртутный выпрямитель ВАР-14, ВАРС-275 и др.
3. Штатив дуговой вертикальный с осветителем и с электроблокировкой(например, из комплекта "АС").
4. Реостат регулировочный, рассчитанный на силу тока дуги до 25 а.
5. Микрофотометр МФ-2.
6. Спектропроектор ПС-18 или другой марки.
7. Расчетная доска для перехода от почернений спектральных линий к интенсивностям со шкалой поправок на величину фона[7].
8. Весы аналитические АДВ-200 или другой марки.
9. Весы торзионные ВТ-500 и ВТ-20.
10. Станок и фрезы для заточки электродов.
11. Ступки агатовые или яшмовые, диаметром 60 и 100 м.
12. Эксцентриковая шаровая мельница.

Ход анализа.

I. Анализ силикатных горных пород

Навеску 0,030 г анализируемого образца, истертого до пудры (40-50 мкм) смешивают с 0,060 г буферной смеси и тщательно истирают с добавлением спирта.

Полученной смесью наполняют отверстия четырех (при использовании решетки 600 штр/мм) или шести (при использовании решетки I200 штр/мм) цилиндрических электродов, имеющих следующие размеры:

I. Диаметр электрода - 4 мм;
2. Диаметр канала - I,5 мм;
3. Глубина канала - 8 мм;
4. Длина обточенной части - I0 мм

Электрод устанавливают в нижний держатель штатива . Верхним электродом служит угольный стержень диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус высотой 8 мм, с диаметром меньшего основания 0,5 мм. Электроды выводят с помощью подсветки на оптическую ось на расстоянии 3 мм друг от друга.

При использовании дуги постоянного тока нижний электрод служит анодом. Дуговой разряд зажигают сведением электродов при силе тока 8-I0 а; при этом затвор щели должен быть закрыт. Затем электроды разводят на расстояние 3 мм, силу тока повышают до I6-I8 а, и начинают экспонирование спектра. Проба полностью испаряется 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, соблюдая те же условия. В течение 5 сек. силу тока поддерживают равной I0а, затем электроды разводят на расстояние 3 мм, а силу тока одновременно повышают до 20а. После полного выгорания пробы, на что требуется 3,5-4 минуты, генератор немедленно выключают, так как в противном случае сильно возрастает интенсивность полос циана в области 420-470 нм, что затрудняет анализ. Дуговой промежуток 3 мм во время экспозиции поддерживают постоянным.

Каждый стандартный и анализируемый образец фотографируют дважды на двух фотопластинках, которые проявляют одновременно. Спектрограммы получают при следующих условиях:

I. Спектрограф ДФС-I3 с решеткой 600 штр/мм (дисперсия 0,4 нм/мм)или I20 штр/мм (дисперсия 0,2 нм/мм).

2. Освещение щели - стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели- 0,0I0 мм (для дисперсии 0,4 нм/мм) или 0,0I5 мм (для дисперсии 0,2 нм/мм).

4. Фотографируемые участки спектра:

при дисперсии 0,4 нм/мм - 250-350 нм и 420-470 нм

при дисперсии 0,2 нм/мм - 250-300 нм, 300-350 нм и 420-470 нм

ПРИМЕЧАНИЕ: Так как в большинстве случаев в природных образцах преобладает цериевый состав редких земель, то сначала определяют элементы этой группы и скандий (стандартные образцы серии "А", видимая область спектра). При этом определяют также иттрий по линии УП 439,8 нм. Если его содержание менее 0,02%, то ограничиваются определением элементов цериевой группы. Если в образце преобладает иттриевая группа, то сначала определяют элементы этой группы и торий (стандартные образцы серии "Б", ультрафиолетовая область спектра).

5. Высоту отверстия диафрагмы на промежуточном конденсаторе трехлинзовой осветительной системы подбирают заранее в зависимости от чувствительности фотопластинок таким образом, чтобы почернение фона в области спектра 250 нм было не менее 0,I-0,2, а в области 320-350 нм не более 0,5-0,6.

6. На щель устанавливают 4-5 ступенчатую диафрагму с высотой ступеньки 0,3 - 0,4 мм. После каждых 3-4-х спектров, полученных без передвижения кассеты, рядом с ними фотографируют спектр железа ("встык").

7. Фотопластинки "спектрографические, тип П" проявляют в контрастном проявителе Д-I9 (рецепт № 27) следующего состава[6]:

метол - 2,2 г

сульфит натрия безводный- 96 г:

гидрохинон - 8,8 г;

сода безводная - 48г;
калий бромистый - 5г;
вода - до 1л.

Проявлять при 20°С около 4 минут.

Кроме спектров образцов, на той же фотопластинке фотографируют спектр железа через 9 ступенчатый кварцевый ослабитель. Для этого в штатив устанавливают два железных стержня диаметром 6 мм и экспонируют спектр железа при силе тока 5а с такой же экспозицией, что и образцы.

Для уменьшения количества света уменьшают высоту отверстия в диафрагме.

После обработки фотопластинок рассматривают полученные спектрограммы и, руководствуясь табл.5 и 6, выбирают аналитические линии, учитывая возможные их перекрытия[x].

Фотометрируют выбранные аналитические линии и фон возле них[xx].

Тонкие резкие линии фотометрируют при узкой щели микрофотометра (0,15-0,20 мм). Линии, имеющие тонкую структуру, состоящую из нескольких компонентов, неразрешаемых спектрографом (гольмий, празеодим, тербий, тулий), или имеющие диффузный характер, фотометрируют при более широких щелях прибора (0,25-0,30 мм). Аналитические линии в спектрах стандартных и анализируемых образцов фотометрируют всегда при одной и той же ширине щели микрофотометра.

Если аналитические линии перекрыты полосами циана, фотометрируют также эту полосу на месте линии и фон около нее в спектре "нулевого" эталона.

Для построения характеристической кривой фотопластинки фотометрируют линии железа в разных ступеньках ослабителя. Подробнее это изложено в специальных руководствах, например, в книге В.К. Прокофьева[7].

Вдоль ступенек ослабителя фотометрируют разные по интен-

---

x) Для этого можно воспользоваться атласами спектральных линий[4,5].

xx) Если почернение фона различно по обе стороны от аналитической линии, измеряют фон слева и справа от линии и находят среднее значение.

сивности линии железа, почернения которых изменяются от 0,02 до 2,2.

Значения логарифмов пропускаемости ступенек ослабителя указаны в паспорте ослабителя. Градуировку ослабителя следует периодически проверять[8].

При малых почернениях правильность результатов в значительной степени зависит от тщательности, с которой строится область недодержек характеристической кривой. Поэтому необходимо располагать достаточным количеством марок почернения, значения которых близки к почернениям фона около аналитических линий (фотометрируют несколько линий). При работе с приборами большой дисперсии (0,2–0,4 нм/мм) нельзя строить характеристическую кривую по линиям спектра железа, рекомендованным в качестве марок почернения для дуги постоянного и переменного тока[7], так как некоторые из них разрешаются на отдельные компоненты. В каждой области спектра (напр., 250 нм – 350 нм и 420 нм – 470 нм) строят по одной характеристической кривой. При этом используют линии железа, длины волн которых наиболее близки к длинам волн большинства аналитических линий определяемых элементов.

По характеристической кривой фотопластинки с помощью расчетной доски переходят от почернений линий к логарифмам их интенсивностей и учитывают фон[x]. При этом используют одну линию сравнения для всех аналитических линий определяемых элементов (расположенных на одной фотопластинке), независимо от длины их волны.

Далее находят величину $\lg \frac{J_{ан}}{J_{ср}} = \lg J_{ан} - \lg J_{ср}$, где $J_{ан}$ и $J_{ср}$ – интенсивности линии определяемого элемента и линии сравнения. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

---

x) Если аналитическая линия перекрыта полосой циана или другой полосой, к почернению фона около аналитической линии прибавляют величину $S_{cN} - S_{ф}$, где S_{cN} – почернение полосы в "нулевом" стандартном образце на месте аналитической линии, а $S_{ф}$ – почернение фона вблизи этой полосы.

С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах ($\lg \frac{J_{ан}}{J_{ср}}$; $\lg C$), где С - содержание определяемых элементов в стандартных образцах. Типичные градуировочные графики представлены на рис.I. Так как анализируемые и стандартные образцы подготавливают к анализу аналогично, то никакие расчеты не нужны, и определяемые концентрации находят непосредственно по градуировочным графикам.

Если содержание определяемых элементов в анализируемых образцах достаточно велико (например, при анализе выделенных сумм окислов р.з.э.), и почернения линий соответствуют области нормальных почернений характеристической кривой фотопластинки (почернения от 0,5 до 2,0 при почернении фона 0,2-0,3), то градуировочные графики строят в координатах (ΔS; $\lg C$), где ΔS - разность между почернениями аналитической линии и линии сравнения. Предварительно из почернения аналитических линий и линий сравнения вычитают почернение фона. Типичные градуировочные графики для анализа по разности между почернениями представлены на рис.2.

П. Анализ редкоземельных и других минералов.

Навеску анализируемого материала I0-20 мг[x] помещают в фарфоровый или платиновый тигель и прокаливают в муфельной печи при 950-I000° С в течение полутора часов. Прокаленную навеску количественно переносят в ступку и тщательно смешивают с таким количеством "силикатной смеси", чтобы в полученной смеси содержалось не более 3 % р.з.э. (при этом руководствуются таблицей Приложения I и 2). Из этой смеси берут навеску 0,030 г и далее поступают, как описано в разделе "Анализ силикатных горных пород". Полученные содержания определяемых элементов умножают на коэффициент предварительного разбавления.

Если нужно определить европий, его вводят в стандартные образцы серии "Б" в такой же концентрации, как и диспрозий,

---

x) Навеску берут на торзионных весах ВТ-20 или на полумикровесах.

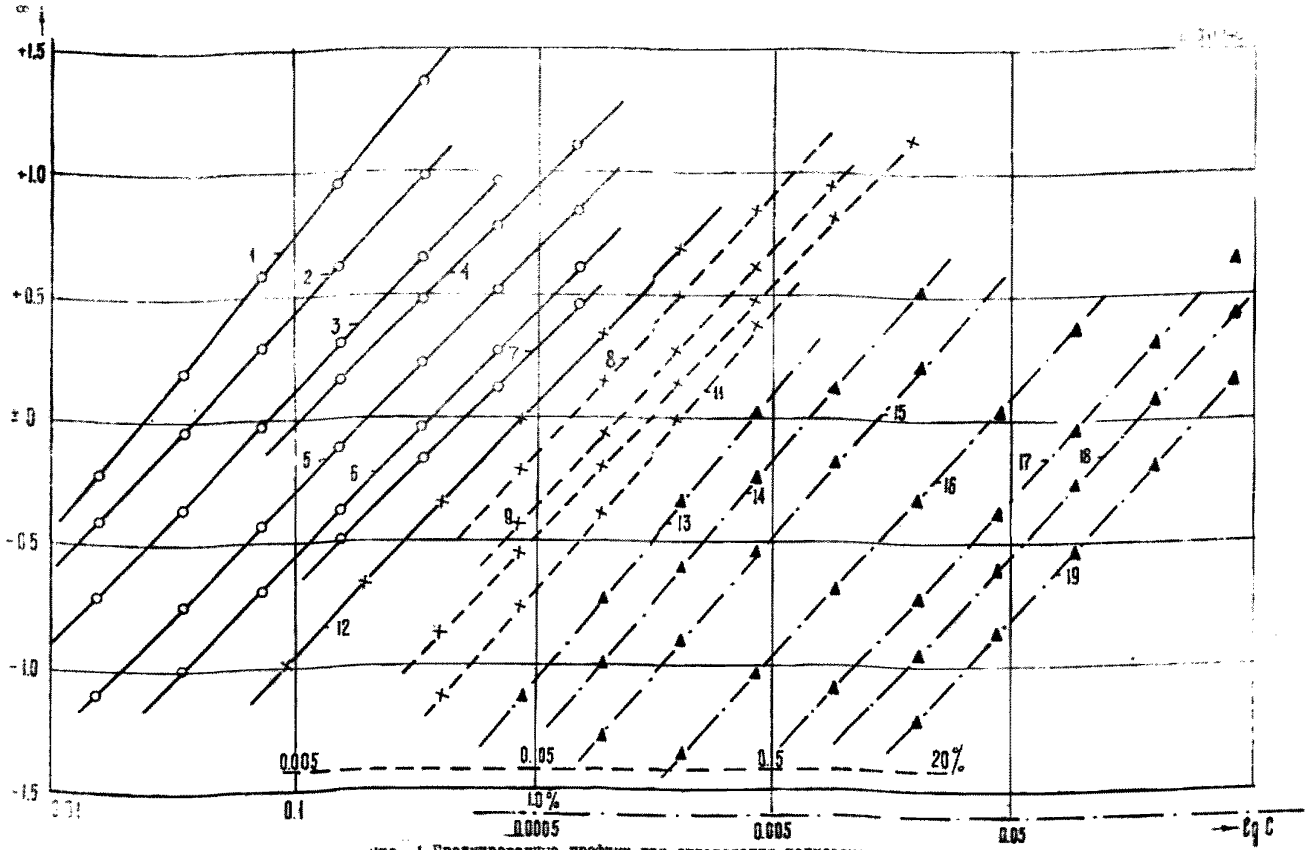


Рис. 1 Градуировочные графики для определения редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория по логарифмам относительной интенсивности спектральных линий.

1–Nd^{6}_{I}-430,857нм/фон; 2–La^{9}_{II}-824,512нм/Eu^{9}_{II}-281,695нм;
3–Y^{11}_{II}-820,332нм/Eu^{9}_{II}-281,695нм; 4–Ce^{7}_{I}-520,171нм/Eu^{9}_{I}-272,778нм;
5–Gd^{8}_{I}-301,014нм/Eu^{9}_{I}-272,778нм; 6–La^{7}_{I}-426,949нм/Eu^{8}_{I}-462,722нм;
7–La^{7}_{II}-261,033нм/Eu^{7}_{I}-271,70нм; 8–Sm^{7}_{I}-336,586нм/фон;
9–Pr^{7}_{I}-808,829нм/Eu^{9}_{I}-272,778нм; 10–Nb^{6}_{I}-287,041нм/Eu^{8}_{I}-281,395нм;
11–Pr^{8}_{I}-422,298нм/фон; 12–Er^{3}_{I}-381,242нм/Eu^{9}_{I}-272,778нм;
13–Yb^{10}_{I}-328,937нм/фон; 14–Sc^{12}_{I}-424,685нм/Eu^{8}-462,722нм;
15–La^{11}_{II}-261,542нм/Eu^{9}_{I}-272,778нм; 16–Ho^{10}_{I}-345,60нм/фон;
17–Yb^{11}_{I}-289,138нм/Eu^{9}_{I}-281,395нм; 18–Tb^{8}_{I}-321,995нм/Eu^{9}_{I}-281,395нм;
19–Tu-286,922нм/Eu^{7}_{I}-271,70нм.

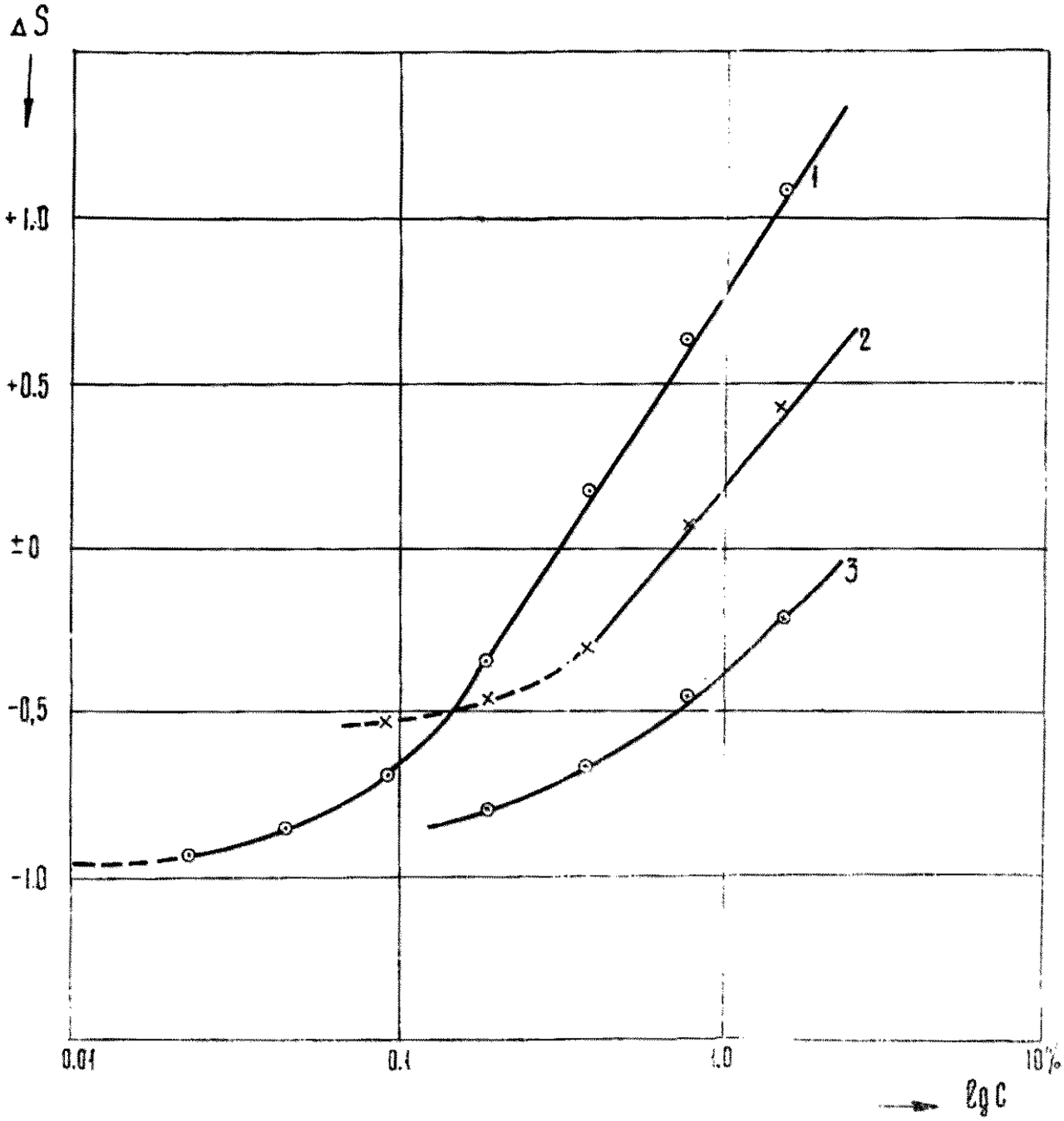


Рис. 2 Градуировочные графики для определения лантана по разности почернений.

1- La^{9}_{II} - 324,5I2/ Eu^{9}_{II} - 28I,899 нм;
2- La^{7}_{I} - 426,949/ Eu^{8}_{I} - 462,722 нм;
3- La^{5}_{II} - 26I,083/ Eu^{7}_{I} - 27I,70 нм.

с таким расчетом, чтобы в головном стандартном образце содержалось 0,5% Eu_2O_3 (см. табл.3 и 4). При этом применяют буферную смесь, не содержащую европия; внутренним стандартом служит фон спектра.

Ш. Анализ выделенной суммы окислов редкоземельных элементов.

Анализ выполняют, как описано в разделе "Анализ редкоземельных и других минералов", но образцы не прокаливают.

Элементом сравнения при определении р.з.э. в выделенной сумме окислов может служить барий, входящий в состав буферной смеси.

Таблица 5

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия и скандия в области спектра 420–470 нм и линии мешающих элементов.

Элемент	Аналитическая линия	Интервал определяемых концентраций %	Мешающие элементы, перекрывающая линия нм	Концентрация, при которой появляется мешающая линия %	Примечание
I	2	3	4	5	6
Лантан	La^{9}_{II} 433,373	0,0I5–0,25	Pr 433,39I	0,05	мешает от 0,25%
	La^{8}_{II} 423,838	0,08– 0,75	Co 423,844	5,0	
			Dy 423,844	7,5	
			Dy 423,804	0,I	
			Ni 423,804	2,5	
	La^{7}_{II} 426,949	0,I– I,5	узкая полоса CN		
			W 426,939	I	
			Mo 426,928	0,5	
			Dy 426,960	5	
			Pr 426,967	3	
	La 428,095	0,4–3,0	Ni 428,I04	3	
			Nd 428,II5	0,5	
			Ce 428,II7	>2	
			Ce 428,056	>2	
			Cr 428,048	0,3	мешает от I%

I	2	3	4	5	6
Церий	Ce^{7}_{II} 422,260	0,02-3,0	Полоса CN		
			Mo 422,24I	I,0	
			Th 422,250	2,5	
			Cr 422,273	0,5	
			Nb 422,230	0,75	
			Fe 422,222	0,I	мешает от I0%
	Ce 428,87I	0,4-3,0	Rh 428,87I	0,0I	
			Mo 428,8	0,05	
			Cr 428,8	5,0	
			Th 428,87	I,0	
			Ca 428,94	>I0	мешает фон
			Ti 428,8I	5,0	
	Ce 427,0I9	0,2-3,0	Ti 427,0I4	0,05	пользоваться только в отсутствие титана.
			Cr 426,995	2,5	
			V 427,032	0,25	
			Th 427,033	I,0	
	Ce^{7}_{II} 430,672	0,02-I,5	Th 430,638	I,5	
			Gd 430,635	>I,5	
			Nd 430,674	>I,5	
	Ce^{6}_{II} 456,236	0,I-3,0	Ti 456,263	5	
			Th 456,250	I0	
Празеодим	Pr^{8}_{II} 422,298	0,03-0,5	Полоса CN		
			Ce 422,288	>I0	
			Mo 422,296	3	
			Ce 422,3I5	>I0	
			Gd 422,298	>2	
			Th 422,270	2,5	
			Cr 422,273	0,I	
			Nb 422,250	0,75	
	Pr 429,776	0,I5-I,0	узкая полоса CN		
			Cr 429,773	0,I	
			V 429,768	>I	
			Mo 429,764	>5	
			Ce 429,78I	I0	
			Co 429,793	>I	
			V 429,803	0,25	
	Pr^{7}_{II} 440,884	0,I-I,0	Nd 440,882	I,0	
			Ce 440,887	5,0	
			Th 440,889	I,0	

I	2	3	4	5	6
			Hf 440,88I	>I,0	
			Fe 440,842	0,03	
			полоса CN		со стороны коротких волн
Неодим	Nd^{8}_{II} 430,357	0,0I–0,4	Tu 430,354	>0,5	
			V 430,853	I	
			Pr 430,859	0,5	
			Ca 430,25	I0	
			Er 430,38I	> I	
			Ti 430,590	I5	
	Nd^{5}_{II} 425,244	0,I–I,5	узкая полоса CN		
			Cr 425,224	I	
			Co 425,23I	0,5	
			Ce 425,245	5	
			Mo 425,049	5	
Самарий	Sm^{7}_{II} 432,90I	0,05–I	Th 432,900	I,0	
			Pr 432,898	>I	
			Pr 432,94I	>I	
			Th 432,869	2,5	разрешаются
	Sm^{8}_{II} 442,434	0,03–I	полоса CN		
			Ce 442,43I	I0	
			Cr 442,428	0,5	
			Mo 442,420	I0	
			Cr 442,407	I	
			Nd 442,434	0,25	
			Ti 442,439	I0	
			V 442,456	5	
			Ca 442,540	20	
Европий	Eu^{8} 462,722	линия сравнения	полоса CN		со стороны длинных волн
Диспрозий	Dg^{7}_{II} 430,867	0,05–I	полоса CN		
			Ce 430,850	I0	
			Ti 430,850	2	
			Mo 430,865	0,25	
			Th 430,826	I,0	совпадает с линией Fe
			Nb 430,869	0,4	
			Er 430,863	>0,5	

I	I	2	!	3	!	4	!	5	!	6
Скан-дий	Sc^{12}_{II}	424,683		0,0008–0,06		Ce 424,671		0,I		разре-шаются
						Nd 424,688		>I,5		
						V 424,680		I		
						Tb 424,659		>I		
						Gd 424,655		0,2		
						Nd 424,737		0,05		
						Sm 424,739		0,05		
						Fe 424,743		0,05		
	Sc^{10}_{II}	43I,409		0,005–0,2		узкая полоса CN				
						Sm 43I,387		>I		
						Gd 43I,385		0,2		
						Sm 43I,37I		0,5		
						Nb 43I,387		0,75		
						Ti 43I,43I		>I		
						Gd 43I,440		I,5		
						Ce 43I,448		2		
						Ta 43I,452		>I		
Иттрий	Y^{10}_{II}	430,963		0,025–0,2		Fe 430,938		0,5		До I5% не мешает
						Cr 430,97I		0,I		
						Ce 430,974		0,5		
						V 430,980		0,I		
						Th 430,999		3,5		
	Y^{12}_{II}	437,493		0,00I–0,02		полоса CN				
						Mn 437,495		I,0		
						Th 437,490		I,0		
						Sm 437,497		0,I		
						Gd 437,499		I,0		
						Nd 437,504		I,5		
						Co 437,492		2,5		
						Nd 437,492		I,0		
						Ti 437,480		5,0		
						Dy 437,480		I,5		
						Mo 437,489		I,5		
						Mo 437,50I		I,5		

№ I02-С

Таблица 6

Основные аналитические линии редкоземельных элементов, иттрия и тория в области спектра 250–350 нм и линии мешающих элементов

I	I	2	I	3	I	4	I	5	I	6
Лантан	La^{9}_{II}	342,5I2	0,025–0,75	Ce	324,495 x)		5,0		
				Ce	324,5I2		8,0		
				Dy	324,5I4		0,I		
				полоса CN					В сторону длинных волн
				Sm	324,5II		0,5		
				Ce	324,5I7		0,3		
				V	324,480		0,5		
				Mn	324,5I0		0,5		
	La^{10}_{II}	333,749	0,0I–0,2	Er	333,725		0,2		
				Dy	333,790		2,5		
				Ce	333,750		5,0		
				Th	333,749		2,5		
				узкая полоса CN					учитывать фон с двух сторон
				Ta	333,750		5,0		
	La^{7}_{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 от I%
				Mn	26I,020		0,I		
				Ta	26I,0I8		3,0		
	La^{7}_{II}	3I0,459	0,I–I,5	Ce	3I0,447		I0		
				Cr	3I0,459		I0		
				Th	3I0,459		0,5		
				Th	3I0,445		I,0		
				Sm	3I0,442		5,0		
				Cr	3I0,470		0,75		

x) Контрольная линия: Ce 308,447 нм

I	2	3	4	5	6
Церий	Ce^{7}_{II} 320,I7I	0,I-2	Ti 320,I59	0,I	разрешаются
			Zr 320,I80		появляется в цирконах
			Sm 320,I79	I,0	
			Ta 320,I97	0,I	лежит на полосе CN
			Th 320,2I3	I,5	
			W 320,I58	I,5	
	Ce^{7}_{II} 322,II7	0,06-6	Ti 322,II5	0,I	
			W 322,I2I	2,0	
			Ni 322,I27	0,25	лежит на полосе CN
			Th 322,I29	5,0	
	Ce^{6}_{II} 3I6,4I5	0,25-3	Fe 3I6,430	I0	появляется в цирконах
			Zr 3I6,43I		
			Ni 3I6,4I7	2,5	
			слабая полоса CN		
			Dy 3I6,404	I,0	
			Th 3I6,387	I,0	
			Fe 3I6,387		разрешаются <I0
	Ce^{6}_{II} 3I6,9I8	0,I5-I0	Th 3I6,927	I,0	
			Mn 3I6,930	2,5	
			Er 3I6,929	0,25	лежит на полосе CN
			W 3I6,897	0,I	
Самарий	Sm^{6}_{II} 32I,860	0,I-I	Ce 32I,838	0,5	
			V 32I,836	0,I	
			Mo 32I,85I	0,4	
			W 32I,86I	0,3	
			Th 32I,83I	I,0	
			Ti 32I,868	5,0	
			Ti 32I,827	0,I	
			Cr 32I,869	2,5	появляется в цирконах
			Zr 32I,868	←	
			Ce 32I,894	0,I	
	Sm^{6}_{II} 329,58I	0,I-I	Th 329,577	20	
			Ti 329,565	I,0	
			Th 329,558	0,25	
			Fe 329,582	5,0	
			Dy 329,592	2,5	
			Mn 329,603	0,I5	
			Nb 329,60I	0,5	
			V 329,590	5,0	

I	2	3	4	5	6
Sm^{7}_{II}	336,586	0,06-0,5	полоса СN		
			Ce 336,584	I,0	
			Nb 336,587	I,5	
			Dy 336,580	0,5	
			Ni 336,577	0,05	
			Nd 336,57I	0,2	
			V 336,555	0,I	
			Cr 336,580	I,0	
Европий Eu^{9}_{II}	272,778	0,0I-0,2 (или линия сравнения)	Ta 272,778[x]	0,I	
			Sm 272,774	I0	
			Ce 272,768	>I0	
			W 272,795	>I,0	
			Fe 272,804	35	разрешается
			Fe 272,754	20	разрешается
			Mn 272,740	I,0	
Eu^{9}_{II}	28I,395	0,0I-0,2 (или линия сравнения)	узкая полоса CN		
			Hf 28I,386[xx])	0,03	
			Mn 28I,399	0,5	
Eu^{7}_{II}	27I,697	(или линия сравнения)	Ta 27I,7I8[xx])	>I,0	
			Mo 27I,7I6	>I,0	
			W 27I,690	>I,0	
			Nb 27I,662	0,5	
Eu^{8}_{I}	3II,I43	0,06-I (или линия сравнения для дуговых линий р.з.э)	Dy 3II,I55	2,5	
			Th 3II,I40	0,3	
			Nb 3II,I45	0,5	
			Co 3II,I39	I,0	
			Cr 3II,I34	I0	
			Ti 3II,I29	5,0	
Гадолиний Gd^{9}_{II}	30I,0I4	0,0I-0,4	Fe 30I,0I4	5,0	
			Dy 30I,020	0,5	
			Sm 30I,00I	>I,0	появляется в цирконах
			Zr 300,98I		
			Ce 300,977	I,5	
			Cr 300,970	5,0	
			Th 300,972	I,0	
			Ti 30I,0I4	I0	
			Zr 30I,023	I0	появляется в цирконах

x) контрольная линия Ta 27I,467 нм

xx) контрольная линия Hf 269,640 нм

I	2	3	4	5	6
Gd^{8}_{II}	299,906	0,02-I,5	Tb 299,905 Fe 299,885 Cr 299,879 Ce 299,876 Ce 299,907 Th 299,909 Fe 299,95I	>I,5 0,5 0,03 0,5 2,5 0,I I0	
Gd^{10}_{II}	3I0,05I	0,0I-0,2	Cr 3I0,050 Mo 3I0,05I Tb 3I0,05I Dy 3I0,060 Ti 3I0,067 Nb 3I0,040 Fe 3I0,030 Fe 3I0,067	I,0 2,0 I,0 2,5 I,0 0,2 0,I 0,I	
Gd	284,023	0,2-I,5	W 284,022 Th 284,0II Cr 284,002 Mn 284,000 Sn 283,999 Fe 284,042	>I,0 >2,0 >I,0 >I,0 0,00I >I0	
Тербий Tb	32I,995	0,02-0,4	Ce 32I,995 Sm 32I,986 Fe 32I,98I Zr W 322,006 Ti 322,028	I0 >0,5 I0 появляется в цирконах 2,0 I0	
Tb^{7}	307,005	0,I-I	Mn 306,997 Hf 307,000 Mn 307,027 Th 307,0I0 Ti 306,980	0,I5 появляется в цирконах 0,03 2,5 5,0	
Tb^{8}_{II}	328,504	0,02-0,4	V 328,502 Mo 328,502 Zr 328,47I Mo 328,462 Ba 328,46I Th 328,559 Ti 328,505 Fe 328,520 Ce 328,522 Ti 328,525	0,5 0,25 0,00I 3,0 I,5 5,0 0,2 5,0 0,I 5,0	разрешаются

Ta

I		2	3	4		5	6
	Tb^{8}	332,440	0,0I-0,4	Fe	332,454	0,I	
				Cr	332,485	5,0	
				Dy	332,42	I,0	
Дис прозий	Dy^{8}	33I,989	0,0I5-0,25	Er	33I,989	0,5	
				Mn	33I,989	5,0	
				Eu	33I,989	0,5	
				Ca	33I,982	0,8	
				Ti	38I,99I	0,5	
			Tb	~~Tb~~	33I,99I	>I,0	
				Th	33I,99I	I,0	
				Zr			появляется в цирконах
	Dy^{7}	303,829	0,05-0,5	Fe	303,829	I0	
				Co	303,83I	0,5	
				Th	303,840	I,0	
				Mn	303,850	0,3	
				V	303,853	0,5	
Голь мий	Ho^{10}_{II}	345,600	0,003-0,I	Er	345,600	I,0	
				Zr	345,59I	0,I	
				Th	345,594	0,75	
				Ce	345,684	5,0	
				Ti	345,689	I,0	
				Nb	345,6I0	I0	
	Ho^{8}_{II}	34I,646	0,05-0,4	Er	34I,645	>I,0	
				Th	34I,642	I,0	
				Fe	34I,629	I0	
				Ce	34I,655	5,0	
				Ce	34I,670	0,I5	разрешается
				Zr	34I,669		появляется в цирконах
	Ho^{7}	308,654	0,I-0,4	Co	308,640	0,25	
				Co	308,678	0,0I5	
				Y	308,685	0,75	лежит на полосе CN
				Zr	308,646		появляется в цирконах
Эр бий	Er^{8}_{II}	33I,2424	0,008-0,I	Sm	33I,24I	0,I	
				Dy	33I,233	0,3	
				Ni	33I,232	0,3	
				Nb	33I,260	0,2	

№ I02-С

I	2	3	4	5	6
Er^{7}_{II}	322,073	0,03-0,5	Hf 322,060		появляется в цирконах
			Dy 322,050	0,8	
			Ti 322,047	0,05	
			Co 322,043	2,5	
			Ca 322,075	I0	
			Ce 322,087	I,0	лежит на полосе CN
			Nb 322,098	3,0	
Er^{7}_{II}	267,03	0,I-0,5	V 267,023	2,5	
			Cr 267,024	2,5	
			Mn 267,020	2,5	
			Nb 267,0I5	5,0	
			Mo 267,032	I,0	
			Zn 267,053	I0	
Ту- Tu^{12}_{II} лий	3I3,I26	0,003-0,05	Cr 3I3,I2I	0,I5	
			Ti 3I3,I50	2,5	
			Mo 3I3,I20	I,5	
			Zr 3I3,II0	I0	появляется в цирконах
			Be 3I3,I07	0,00I	
			Th 3I3,I07	I,0	
			Tb 3I3,I35 полоса CN	I,0	
Tu	286,922	0,025-0,4	V 286,9I3	I,0	
			W 286,9I0	3,0	
			Fe 286,887	5,0	
			Fe 286,93I	0,5	
			Zr 286,98I	0,003	
			Hf 286,982	0,003	
Tu^{10}	3I5,I03	0,0063-0,I	Fe 3I5,I00	I0	
			Ta 3I5,085	3,0	
			Ca 3I5,074	I0	мешает фрн
			Ce 3I5,II3	0,I	
			W 3I5,I29	I,5	
			Th 3I5,I00	2,5	
Иттер- Yb^{II}_{II} бий	289,I38	0,003-0,I	Mn 289,I32	0,3	
			Mo 289,I27	0,75	
			Er 289,I39	I,0	
			Th 289,I25	0,5	
			Fe 289,I40	I0	
			Tb 289,I4I	> I,0	
			Nb 289,I4I	I0	

I	2	3	4	5	6
			Cr 289,I4I	0,I	
			V 289,I64	0,5	
Yб $^{12}_{II}$	328,937	0,0004-0,0I	узкая полоса CN		
			Er 328,936	0,25	
			Fe 328,985	7,5	
			Ce 328,928	2,5	
			Mo 328,90I	0,5	
			V 328,989	0,5	
			Fe 328,944	5,0	
			Nb 328,945	I,5	
Yб $^{8}_{II}$	275,048	0,05-0,4	Mo 275,050	5,0	
			Ce 275,048	7,5	
			Ta 275,04I	I,0	
			Er 275,0I7	I,0	
			Mn 275,043	2,5	
			W 275,0I5	>I,0	
			Cr 275,073	0,05	
			Fe 275,0I4		
			Fe 275,073	5,0	
			Fe 275,088		
			Ce 275,089		
			Hf 275,045	2,5	появляются в цирконах
			Zr 275,094		
Лютеций Lu $^{11}_{II}$	26I,542	0,003-0,I	Er 26I,542	0,5	
			Mo 26I,589	I,5	
			Co 26I,688	I,5	
			Fe 26I,542 x)	2,5	
			Ce 26I,546	20	
			Ta 26I,545	0,3	
			26I,525		
			Ta 26I,565	0,I	
Lu $^{9}_{II}$	290,080	0,0I-0,4	Cr 290,025	5,0	
			Mn 290,0I6	0,5	
			Th 290,000	0,0I	мешает от Zr
			V 289,996	I0	
			Co 289,982	2,5	
			Ta 290,086	0,2	
			Ce 290,087	>3,0	
			Mn 290,055	I,5	

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

I	3	4	5	6	6
Lu^{10}	29I,I39	0,006-0,2	Th 29I,I32	дуб. 0,I5	
			Cr 29I,II4	2,5	
			V 29I,I06	0,5	
			Er 29I,I42	0,5	
			Ce 29I,I5I	I,0	
			Co 29I,I45	2,5	
Итрий Y_{II}^{12}	324,228	0,003-0,05	Ti 324,I99	0,I	разрешается
			Fe 324,227	0,5	
			Th 324,225	0,5	
			Zr 324,2I6	I0	появляется в цирконах
			Ce 324,2I3	2,0	
			Nb 324,200	I,5	
			Ta 324,205	0,5	
			Nb 324,205	I,5	
			Sm 324,203	2,5	
			W 324,202	0,5	мешает от I,5%
			V 324,I9 полоса CN	0,05	
Y_{II}^{11}	320,027	0,0I-0,4	Mo 320,02I	2,0	
			Ni 320,042	0,5	
			Fe 320,047	0,00I	мешает от 0,5%
			Nb 320,053	0,5	
			Hf 3I9,999	0,75	
			Ti 3I9,992	0,003	мешает от I%
Y_{I}	298,426	0,05-I,5	Th 298,430	I,0	
			W 298,4I4	2,0	
			Ni 298,4I3	0,05	
			Ce 298,4II	I0	
			Cr 298,403	I,0	
			Dy 298,435	2,5	
			V 298,433	0,5	
			Ta 298,435	I,5	
			Hf 298,436	5,0	появляется в цирконах
			Ce 298.456	I,0	
Y_{II}^{9}	297,459	0,095-I,5	V 297,450	0,5	
			V 297,460	0,3	
			Nb 297,455	0,75	
			Ce 297,448	I,0	
			Er 297,448	0,I	
			W 297,439	3,0	
			Th 297,482	I,0	
			Th 297,432	0,I	

I	2	3	4	5	6
V^{7}_{II}	291,905	0,2-1,5	Mo 291,888	1,0	
			Tb 291,899	1,0	
			Ta 291,896	2,5	
			Nb 291,892	0,75	
			Dy 291,890	2,5	
			Mn 291,912	1,0	
			Co 291,980	0,3	
			Fe 291,921	6,5	
Торий Th^{8}_{II}	287,041	0,03-2,0	Cr 287,044 x)	0,05	
			Ce 287,050	2,5	
			V 287,055	0,03	
			Mo 287,018	1,5	
			Cr 287,018	0,1	
			Mn 287,008	0,5	
			V 287,011	0,5	
Th^{8}_{II}	269,242	0,03-2,0	Ce 269,241	10	
			Ta 269,240 xx)	0,03	
			Mn 269,244	10	
			Zr 269,260	5,0	появляется в цирконах
			Fe 269,225	20	
			Fe 269,266	5,0	
			Mn 269,266	2,5	
Th^{8}_{II}	304,909	0,06-2,0	Eu 304,903	0,5	
			Fe 304,901	30	
			W 304,900	1,5	
			Ce 304,893	10	
			Co 304,889	0,1	
			Ta 304,886	0,05	
			Dy 304,913	0,3	
			Mo 304,929	10	
			Er 304,929	0,5	
			Hf 304,929		появляются в цирконах
			Zr 304,933		
Th^{8}_{II}	329,17	0,06-2,0	V 329,167	1,0	
			Cr 329,176	0,1	
			Nb 329,192	10	
			Nb 329,202	0,15	
			Mo 329,159	3,0	
			Ta 329,189	0,1	

x) Контрольная линия Cr 296,764 нм (несколько более сильная).
xx) Контрольные линии Ta 271,467 нм и Ta 285,049 нм.

I	2	3	4	5	6
Барий Ba^{3}_{II}	277,I86	линия сравнения (только для анализа суммы окислов)	Ce 277,I5I Ce 277,I46	2,5	
			Th 277,I52	0,25	
			Mn 277,I48	0,5	
			Tu 277,I5I	I,0	
			Cr 277,I29	2,5	
			Cr 277,I45	I,0	
			V 277,I40	5,0	
			Nb 277,I40	0,75	

Примечания к табл. 5 и 6:

I. Таблицы 5 и 6 составлены для дисперсии 0,4 нм/мм. При дисперсии 0,2 нм/мм несколько повышается чувствительность анализа и устраняется ряд мешающих линий.

2. Чувствительность и принадлежность линий к атомам и ионам указана по атласу С.К. Калинина и др.[4]. Длины волн линий, чувствительность и принадлежность которых не обозначена, взяты в таблицах Гаррисона[II].

3. Если длина волны мешающей линии отличается от длины волны аналитической линии не менее, чем на 0,02 нм, то такая линия не мешает определению при условии, что она достаточно тонкая. При увеличении содержания мешающего элемента его линия расширяется и может перекрыть аналитическую линию при различии в длинах их волн 0,02 нм и даже более (для дисперсии 0,4 нм/мм).

Литература

I. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия, I962, № 7.

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Бройт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат.,М.,I957.

8. Инструкция по внутрилабораторному контролю точности (воспроизводимости) результатов количественных анализов рядовых проб полезных ископаемых, выполняемых в лабораториях Министерства геологии СССР. Москва, ВИМС, I968.

4. Калинин С.К., Замятина Г.М. и др. Атлас спектральных линий для дифракционного спектрографа. Изд-во АН Каз. ССР, Алма- Ата, I967.

5. Маламед Ш.Г., Земскова М.С. Атлас спектральных линий редкоземельных элементов для спектрографа ДФС-I3. Гиредмет, М. I964г.

6. Микулин В.П. Фоторецептурный справочник для фотолюбителя. Изд-во "Искусство",М.,I960.

7. Прокофьев В.К. Фотографические методы количественногф спектрального анализа металлов и сплавов. ч.П,Техтеориздат, М.Л,I95Iг.

8. Русанов А.К. , Алексеева В.М., Ильясова Н.В., Хитров В.Г. "Спектрографическое количественное определение малых содержаний редкоземельных элементов в горных породах и минералах". Ж. аналит. химии.,I962, I7, № 7, 809.

9. Семенов Е.И. Минералогия редких земель. Изд-во АН СССР, М., I963.

I0. Серебрянников В.В., Алексеенко Л.А., Курс химии редкоземельных элементов. Изд-во Томского ун-та, Томск, I963.

II. Harrisson G.K. Wavelength tables, New-York, 1939.

Приложение 1

Перечень наиболее распространенных минералов редкоземельных элементов

№№ пп	Минерал	Химическая формула	Содержание рекомендуемой суммы окислов р.з.э.,%	Коэффициент разбавления (во сколько раз)
I	2	3	4	5
		СИЛИКАТЫ		
I.	Гадолинит	$Y_2FeBe_2[O|SiO_4]_2$	48–55	5 (Ce-группа 20–30 (Y-группа)
2.	Бритолит x)	$[Na,Ce,Ca]_5[F|SiO_4(PO_4)_5]$	50–65	5 (Ce-группа) 25 (Y-группа)
3.	Алюмобритолит x)	$[Ca,Al,Ce,La,Y,Fe]_5[(F,OH)|(SiO_4,PO_4,AlO_4)_3]$		
4.	Иттробритолит x) (абукумалит)	$(Y,Th,Ca)_5[(F,O)|SiO_4,PO_4,AlO_4)_3]$		
5.	Ортит	$(Ca,Ce,Mn)_2(Fe'',Fe''',Mg)Al_2[O|OH|SiO_4|Si_2O_7]$	8–29	5–10
6.	Иттроортит	— «— СУ		
7.	Mg-ортит	$Ca,Ce,Mg,Al[O|OH|SiO_4|Si_2O_7]$		
8.	Ринкит	$Na(Ca,Ce)_2(Ti,Ce)[F|O|Si_2O_7]$	18–20	5–10
9.	Ринколит (ловчоррит)	Ринколит, содержащий Sr		
10.	Чевкинит	$[Ce,La,Ca]_4Fe''(Ti,Al,Fe''')_2Ti_2[O_4|(Si_2O_7)]_2$	26–47	20
11.	Иттриалит	$Y_2(Th)[Si_2O_7]$	50–65	25–30
12.	Церит	$(Ca,Fe)Ce_3H[(OH)_2|SiO_4|Si_2O_7](CLa,Dy,Al)$	70–75	35
13.	Стенструпин	$Na_2Ce(Mn,Ta,Fe'')H_2(Si,P)O_4]_3$	24–35	20
14.	Вудьяврит	$Ce_4(Ti_2O_6)_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$	15–25	10
15.	Спенсит	$(Y,Ca)_4(Al,Fe)B_3[(O,OH)|SiO_4]_4$	20–30	10–15
		КАРБОНАТЫ		
1.	Лантанит	$(La,Dy,Ce)_2(CO)_3 \cdot 8H_2O$	50–55	25–30
2.	Сахамалит	$[Ce,La,Nd]_2(Mg,Fe)[CO_3]_4$	31–52	20–25
3.	Бербанкит	$Na_2[Ca,Sr,Ba,Ce,La]_4[CO_3]_5$	10–15	5–10
4.	Анкелит	$Sr_3(Ce,La,Dy)_4[(OH)_4|(CO_3)_7] \cdot 3H_2O$	44–50	25

x) Силикатапатит

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
		Ф Т О Р И Д Ы		
I.	Иттрофлюорит	$(Ca,Y)F_2-2,33$	8–2I	5
2.	Церфлюорит	$(Ca,Ce)F_2-2,33$		
3.	Флюоцерит (тизонит)	$(Ce,La)F_3$	68–7I	30–35
4.	Гагаринит	Na,TR,Ca,F_6	55–65	30
5.	Чухровит	$Ca_3Al_2TR[SO_4\|F_{13}]\cdot10H_2O$	II–20	5–I0
		Ф О С Ф А Т Ы		
I.	Монацит	$Ce[PO_4]$	58–75	25–30
2.	Цералит	$(Ca,Ce,La,Th)(PO_4)$	25–30	I0–I5
3.	Рабдофанит	$Ce[PO_4]\cdot2H_2O$	32–65	I5–20
4.	Ксенотим	$Y[PO_4]$	57–75	30
5.	Вейншенкит	$(Y,Er)[PO_4]\cdot2H_2O$	44–55	20–25
6.	Черчит	$[Ca,Ce]PO_4$		
		О К И С Л Ы		
I.	Сумма окислов р.з.э., выделенная из различных объектов химическим путем	ΣTR_2O_3	~I00	30–35
2.	Давидит	$(Fe,Ce,U)_2(Ti,Fe^{\cdots})_5O_{12}$	II–I9	I0
3.	Фергюсонит	$Y(NB,Ta)O_4$	30–45	I5–20
4.	Эвксенит–поликраз	$(Y,Er,Ce,U,Pb,Ca)(NB,Ta,Ti)_2(O,OH)_6$	20–35	I0–I5
5.	Эшинит	$(Ce,NB,Th,Y)(Ti,NB_2)_2O_6$	I5–32	I0
6.	Форсмит	$(Ca,TR)(NB,Ti)_2(O,OH,F)_6$	3–I7	I–I0
7.	Самарскит	$(Y,Er)_4[(NB,Ta)_2O_7]_3$	I5–23	I0

Перечень наиболее распространенных минералов, содержащих редкоземельные элементы

№№ пп	Минерал	Химическая формула	Содержание суммы окислов р.з.э., %	Рекомендуемый коэффициент разбавления (во сколько раз).
		С И Л И К А Т Ы		
I.	Везувиан	$Ca_{10}(Mg,Fe)Al_4[(OH)_4|(SiO_4)_5|(Si_2O_7)_2]$	0-2,5	I
2.	Эпидот	$Ca_2(Al,Fe''')Al_2[OH|SiO_4|Si_2O_7]$	0-5	I
3.	Иттроэпидот	— "— — "— Ca → Y		I
4.	Эвдиалит	$(Na,Ca,Fe)_6Zr[(OH,Cl)|(Si_3O_9)_2]$	0-7	I
5.	Иттроэвдиалит	— "— — "— Ca → Y		I
6.	Торит (оранжит)	$Th(SiO_4)$		
7.	Хаттонит (Ce-торит)	$(Ce,Th)(SiO_4)$		
8.	Сфен (иттротитанит) только при высоком содержании редких земель	$(Ca,Y,Ce)(Ti,Al,Fe''')[O|SiO_4]$	8-I2	4-5
		Ф О С Ф А Т Ы		
I.	Апатит	$Ca_5[F|Cl|OH|O|(PO_4)_3]$	0-6	I-3
2.	Y -апатит			
		К А Р Б О Н А Т Ы		
I.	Ce-кальцит	$CaCO_3$	0-3	I
2.	Y -кальцит			I
		Ф Т О Р И Д Ы[x]		
I.	Флюорит	CaF_2	0-2	I

x) Фториды и фторкарбонаты редких земель анализируют по стандартным порошкам, изготовленным на основе искусственного флюорита.

Приложение 3

ВЫДЕЛЕНИЕ СУММЫ ОКИСЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

Сущность метода

Чувствительность спектрального анализа не позволяет определять всю гамму редкоземельных элементов, если в пробе содержится менее 0,3%-0,5% окислов р.з.э. в сумме. В этом случае химическим путем выделяют сумму окислов р.з.э. и анализируют ее спектральным методом.

Навеску анализируемой породы разлагают смесью фтористоводородной и серной или смесью фтористоводородной и хлорной кислот. Для отделения мешающих элементов редкоземельные элементы выделяют в виде фторидов или в виде оксалатов, в зависимости от характера сопутствующих компонентов. Последующим осаждением аммиаком отделяют р.з.э. от кальция и выделяют оксалаты, прокаливая которые получают сумму окислов редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория.

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная d = 1,42[x]; разбавленная 2:1 и 3-5%-ный раствор.
2. Кислота серная d = 1,84.
3. Кислота соляная d = 1,19 и 1,12 и разбавленная 1:1.
4. Кислота фтористоводородная, 40%-ная и разбавленная 1:20.
5. Кислота хлорная, 40%-ная.
6. Кислота щавелевая, х.ч., насыщенный и 1%-ный растворы.
7. Аммиак, 25%-ный раствор и перегнанный, не содержащий CO_2.
8. Аммоний азотнокислый, 1%-ный раствор.
9. Калий пиросернокислый, х.ч.
10. Натрий углекислый, безводный, х.ч.

---

x) d- относительная плотность

Ход анализа

Выделение суммы редкоземельных элементов по оксалатной схеме (обычная схема)

Навеску горной породы 3-I5г (в зависимости от предполагаемого содержания р.з.э. в образце) смачивают в платиновой чашке несколькими миллилитрами воды, прибавляют I5-20 мл серной и 20-30 мл фтористоводородной кислоты или такие же количества хлорной и фтористоводородной кислот и нагревают до полного разложения пробы и появления обильных паров серной (или хлорной) кислоты. По охлаждении остаток смачивают несколькими миллилитрами воды и снова упаривают до выделения паров. Эту операцию повторяют 2-3 раза для полного удаления следов фтора. К остывшему остатку приливают I5-20 мл соляной кислоты I:I, переносят содержимое чашки горячей водой в стакан емкостью 200-500 мл, доводят до объема I50-300 мл (в зависимости от величины навески) и кипятят до полного растворения солей. Осаждают аммиаком гидроокиси редкоземельных элементов, иттрия, железа, алюминия и др., приливая избыток NH_4OH (приблизительно I мл на каждые I00 мл раствора). Раствор охлаждают, гидроокиси отфильтровывают через фильтр с белой лентой и промывают 2-3 раза I%-ным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями аммиака. Осадок с фильтром помещают в тот же стакан, приливают воды, добавляют I-2 мл соляной или азотной кислоты и насыщенный раствор щавелевой кислоты в объеме, равном половине объема испытуемого раствора. Раствор нагревают до кипения и оставляют на ночь. На следующий день загрязненный осадок оксалатов р.з.э. иттрия, скандия и тория отфильтровывают через фильтр с синей лентой, промывают I%-ным холодным раствором щавелевой кислоты, фильтр подсушивают, озоляют при 400-500^{0}С и осадок растворяют в азотной кислоте с добавлением нескольких капель пергидроля. Вместо растворения в кислоте остаток можно сплавить с пиросульфатом калия и растворить сплав в 3-5% -ной азотной кислоте. В полученном растворе осаждают гидроокиси аммиаком, не содержащим CO_2, с добавлением одной капли пергидроля.

После охлаждения раствора осадок отфильтровывают и заливают водой. Затем прибавляют насыщенный раствор щавелевой кислоты в объеме, равном половине объема испытуемого раствора, и оставляют на ночь. Оксалаты отфильтровывают и фильтр сжигают. При анализе навесок порядка 15 г эти операции (осаждение гидроокисей, оксалатов и их озоление) повторяют 3–4 раза для полной очистки от сопутствующих элементов.

Очищенный осадок оксалатов р.з.э., иттрия, скандия и тория после прокаливания растворяют в стаканчике емкостью 50 мл в азотной кислоте 2:1 с добавкой пергидроля, кипятят, упаривают до влажных солей, приливают 10–15 мл воды, 3–5 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, доводят до кипения и оставляют на ночь. Выделившийся осадок оксалатов отфильтровывают, промывают, высушивают, прокаливают при 700–800 °С и взвешивают. Осадок представляет сумму окислов редкоземельных элементов, иттрия, скандия и тория.

Выделение суммы редкоземельных элементов по фторидной схеме.

При высоком содержании в анализируемом материале железа, титана, ниобия, тантала и циркония и содержании р.з.э. не менее сотых долей процента следует использовать фторидную схему анализа.

Навеску пробы 3–5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают на холоду 20–30 мл фтористоводородной кислоты, перемешивают, нагревают на плитке при помешивании и упаривают до объема 3–5 мл. Если проба не разложилась, нагревание с фтористоводородной кислотой повторяют. После полного разложения навески содержимое чашки разбавляют горячей водой, перемешивают, охлаждают и после отстаивания осадка отфильтровывают фториды через плотный фильтр в эбонитовой или полиэтиленовой воронке. Осадок промывают фтористоводородной кислотой 1:20, смывают с фильтра в платиновую чашку, в которой разлагали навеску, фильтр сжигают отдельно и золу присоединяют к осадку. В чашку приливают 3–5 мл серной кислоты и упаривают до выделения паров серной кислоты. По охлаждении стенки чашки обмывают водой и снова упаривают до

обильных паров серной кислоты. Выпаривание повторяют дважды для полного удаления фтора. По охлаждении сульфаты обрабатывают холодной водой, переносят в стакан, прибавляют 3-5 мл соляной кислоты d = 1,12, нагревают до кипения и осаждают гидроокиси аммиаком, не содержащим CO_2 (с добавлением капли пергидроля), до отчетливого запаха аммиака. Если в образце присутствует свинец или барий, то нерастворившийся остаток сульфатов отфильтровывают, сплавляют с содой и после растворения в соляной кислоте присоединяют к основному раствору. Раствор с осадком охлаждают, фильтруют через фильтр с белой лентой, промывают холодным 1%-ным раствором азотнокислого аммония с несколькими каплями аммиака. Осадок с фильтром помещают в тот же стакан, приливают приблизительно 40 мл воды, 1-2 мл соляной кислоты, добавляют 20 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и после кипячения оставляют на ночь. Осадок оксалатов р.з.э., иттрия, скандия и тория отфильтровывают через фильтр с синей лентой и промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком подсушивают и озоляют при 400-500°С. Затем окончательно осаждают оксалаты р.з.э. из малого объема, как описано выше при анализе по оксалатной схеме.

Чтобы определить содержание редкоземельных элементов в исходной пробе, делят содержание р.з.э. в выделенной сумме, найденное спектральным методом, на степень обогащения, которая равна $\frac{Н}{К}$, где Н - исходная навеска, г; К - вес концентрата, г.

Сдано в печ. 21.У.70г. Подписано к печ. 19/X-70г.
Л-93589 Заказ № 41 Тираж 600 экз.

Ротапринт ОЭП ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение сумми элементов в пределах 99,5-I00,5%	
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