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



Научный совет по аналитическим методам

Спектральные методы

Инструкция № 59-С

ВИСМУТ

МОСКВА
1967

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Спектральные методы
Инструкция № 59-С

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья
/ВИМС/
Москва, 1967 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 59-С рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб - III категория.

/Протокол № 9 от 29.XII.66 г./

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

Инструкция № 59-С рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам /протокол № 9 от 29.XII.66 г./ и утверждена ВИМСом с введением с 1 июля 1967 г.

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВИСМУТА В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ И В ПРОДУКТАХ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ[x/]

Сущность метода

Разработанный А.К.Русановым, В.М.Алексеевой и Н.Б.Ильясовой метод определения висмута в железных рудах заключается в испарении анализируемого образца в смеси с буферной смесью из канала нижнего угольного электрода в дуге переменного тока и измерении интенсивности излучения фотографическим методом.

Буферная смесь состоит из серы, кварца, угольного порошка и сернокислого натрия. Серу добавляют для перевеления висмута из окисной формы в более летучую сульфидную, что повышает чувствительность анализа. Угольный порошок и кварц способствуют более равномерному испарению пробы; сернокислый натрий стабилизирует температуру дуги и также повышает чувствительность анализа.

Анализируемые железные руды содержат большое количество железа, имеющего довольно сложный многолинейный спектр. Для устранения возможного перекрытия аналитических линий линиями железа, а также для повышения чувствительности анализа используют спектрограф высокой дисперсии ДФС-13 с решеткой 1200 штр./мм.

Висмут определяют по линиям Bi I 3067,72 Å и Bi I 2897,98 Å. Наиболее чувствительная линия Bi I 3067,72 Å является резонансной и склонна к самообращению; по этой линии можно определять висмут

---

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

при его содержании не выше 0,02%. При фотографировании спектра с помощью спектрографа высокой дисперсии линия Bi I 3067,72 Å раздваивается. Фотометрировать следует линию со стороны бо́льших длин волн.

Для повышения чувствительности анализа образец испаряют неполностью /экспозиция 70 сек/, но в течение этого времени висмут успевает испариться количественно.

Элементом сравнения служит германий, близкий к висмуту по физическим и спектральным свойствам. В условиях анализа германий испаряется из смеси почти одновременно с висмутом.

Германий вводят в буферную смесь в виде двуокиси в количестве 0,03% и пользуются линией Ge I 2754,59 Å. Если определяют малые содержания висмута /0,003-0,02%/, а в анализируемых образцах содержится не более 0,001% германия, то удобнее вводить в буферную смесь 0,005% германия и использовать линию германия Ge I 3039,06Å, которая по длине волны близка к линии висмута Bi I 3067,72 Å.

Анализ проводят методом трех эталонов. Используют искусственные стандартные образцы, состоящие из смеси кварца и железной руды, в которые висмут вводят в виде трехокиси.

При изменении состава анализируемых образцов в указанных ниже пределах существенных систематических ошибок в результатах анализа не возникает:

20 - 85% SiO_2; 1 - 50% Al_2O_3; 3 - 80% Fe_2O_3;
3 - 50% CaO; 3 - 50% MgO.

Методика предназначена для определения 0,003-0,3% висмута в железных рудах различных типов и в продуктах их обогащения /концентраты, хвосты и т.п./.

Методика по точности соответствует допустимым расхождениям

/см.таблицу I/ для концентраций от 0,02 до 0,3% висмута. Для содержаний 0,005% висмута допустимые расхождения между повторными определениями составляют 20%[x/].

Таблица I

Допустимые расхождения[I]

Средняя величина найденной концентрации висмута, %	Допустимые расхождения, отн.%
0,2 - 0,6	I6 - I2
0,02 - 0,2	30 - I6

Реактивы и материалы

I. Натрий сернокислый безводный, ч.д.а.

2. Висмута окись, х.ч.

3. Германия двуокись, ч.д.а.

4. Сера элементарная /"серный цвет"/.

5. Спирт этиловый.

6. Купферон, насыщенный спиртовый раствор.

7. Кварц, истертый до крупности - 200 меш.

8. Железная руда, истертая до крупности - 200 меш. Руда должна быть проверена на отсутствие заметных количеств германия и висмута. Германий определяют спектральным полуколичественным методом. Для обнаружения висмута образец железной руды испаряют в смеси с буферной смесью, как это указано в разделе "Ход анализа". При этом на спектрограмме не должна появиться линия Bi I 3067,72 Å.

9. Угли спектральные марки С-3 диаметром 6 мм.

---

x/ По опыту работы спектральной лаборатории опытно-экспериментального предприятия при ВИМСе.

10. Угольный порошок марки С-3, крупностью - 200 меш.

11. Фотопластинки "микро" чувствительностью 22 или 16 ед. ГОСТа, размером 9х24 см.

12. Обычные реактивы и принадлежности для обработки фотопластинок.

13. Буферная смесь. Взвешивают 0,0200 г двуокиси германия, 10,0 г сернокислого натрия, 20,0 г угольного порошка, 50,0 г серы и 50,0 г порошка кварца. Все материалы должны быть истерты до крупности - 200 меш. В небольшую ступку помещают приблизительно 0,04 г сернокислого натрия и 0,0200 г двуокиси германия. Смесь тщательно истирают, добавляют еще около 0,1 г сернокислого натрия и снова тщательно истирают. Таким же образом порциями добавляют весь сернокислый натрий с таким расчетом, чтобы каждый раз смесь разбавлялась не более, чем в три раза. Далее таким же образом последовательно добавляют кварц, серу, и угольный порошок. По мере увеличения количества смеси содержимое ступки переносят в ступку большего размера.

14. Основа для приготовления стандартных образцов. Тщательно смешивают и истирают в ступке 10 г порошка железной руды и 20 г порошка кварца.

15. Стандартные образцы.

Отвешивают 0,0884 г окиси висмута и 9,97 г основы. В небольшую ступку помещают приблизительно 0,05 г основы, добавляют окись висмута и тщательно истирают. Добавляют еще около 0,15 г основы и снова тщательно истирают. Так поступают, пока не добавляют все отвешенное количество основы; при этом не следует в один прием разбавлять образец более, чем в три раза.

При необходимости берут ступку большего размера, в которую количественно переносят смесь из меньшей ступки. Таким способом получают 10 г стандартного образца, содержащего 0,30% висмута.

5,00 г полученного стандартного образца тщательно смешивают с равным количеством основы и получают стандартный образец, содержащий 0,15% висмута.

5,00 г этого стандартного образца /содержащего 0,15% висмута/ тщательно смешивают с равным количеством основы и получают стандартный образец, содержащий 0,075% висмута.

Поступая таким же образом, получают всю серию стандартных образцов, содержащих:
0,30; 0,15; 0,075; 0,0375; 0,0188; 0,0094; 0,0047; 0,0023% висмута.

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

Аппаратура и принадлежности

1. Дифракционный спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр./мм.

2. Генератор ДГ-2.

К розетке с надписью "Прерыватель" присоединяют провод, оканчивающийся выключателем, позволяющим отключать высокочастотный разряд.

Можно использовать также активизатор дуги ПС-39.

3. Реостат балластный, рассчитанный на силу тока до 15 А. Реостат присоединяют к соответствующим клеммам генератора ДГ-2.

4. Штатив дуговой вертикальный с осветителем.

5. Микрофотометр МФ-2.

6. Весы аналитические АДВ-200 или другой марки.

7. Станок и фрезы для заточки электродов.

8. Секундомер.

9. Ступка агатовая или яшмовая.

Ход анализа

Навеску 0,050 г анализируемого образца крупностью – 200 меш и 0,100 г буферной смеси[x/] тщательно истирают в ступке с добавлением спирта. Полученной смесью наполняют отверстия двух цилиндрических угольных электродов, имеющих следующие размеры:

диаметр электрода – 5 мм;

диаметр высверленного канала – 3 мм;

глубина канала – 5 мм.

Для наполнения электрода его погружают в смесь. Избыток смеси над уровнем отверстия удаляют. Поверхность смеси, заполняющей отверстие электрода, смачивают раствором купферона и электроды просушивают под электрической лампой в течение 20-30 минут. Верхний электрод затачивают в виде цилиндра диаметром 1,5 мм и длиной 8-10 мм. Электроды устанавливают в штатив и при помощи световой проекции выводят на оптическую ось на расстоянии 3 мм друг от друга. Включают генератор ДГ-2 и первые 10-20 сек. поддерживают силу тока 5-6 а. Затем постепенно, при помощи реостата, увеличивают силу тока до 12-13 а и отключают высокочастотный разряд. Спектр экспонируют в течение 70 сек. Дуговой промежуток 3 мм во время горения дуги поддерживают постоянным. Каждый анализируемый и стандартный образец фотографируют дважды.

Спектрограммы получают при следующих условиях:

1. Спектрограф ДФС-13 с решеткой 1200 штр./мм; спектр 1 порядка.

2. Освещение щели – стандартная трехлинзовая система.

3. Ширина щели 0,020 мм.

[x/] Навеску рекомендуется брать на торзионных весах.

4. Фотографируемый участок спектра 2650-3150 Å.

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

6. Проявитель стандартный № I.

7. Обработка фотопластинок обычная.

После обработки фотопластинки фотометрируют линии висмута и германия, приведенные в таблице 2. Перекрытия аналитических линий линиями других элементов не наблюдается.

По результатам фотометрирования находят разность почернений $/\Delta S/$ линий висмута и германия. Значения для параллельных экспозиций усредняют.

С помощью стандартных образцов строят градуировочные графики в координатах $/\Delta S ; \lg C/$, где С – содержание висмута в стандартных образцах. Типичные градуировочные графики предствлены на рисунке. Так как анализируемые и стандартные образцы подготавливают к анализу аналогично, то никакие расчеты не нужны, и определяемые концентрации находят непосредственно по градуировочным графикам.

Таблица 2

Аналитические линии и интервалы определяемых концентраций висмута

Аналитическая линия, Å		Интервал определяемых концентраций висмута
Bi	I 3067,72	0,003 - 0,02[x/]
Ge	I 3039,06	Линия сравнения
Bi	I 2897,98	0,02 - 0,3
Ge	I 2754,59	Линия сравнения /основная/

x/ По этой линии можно определять содержания висмута от 0,001-0,002%

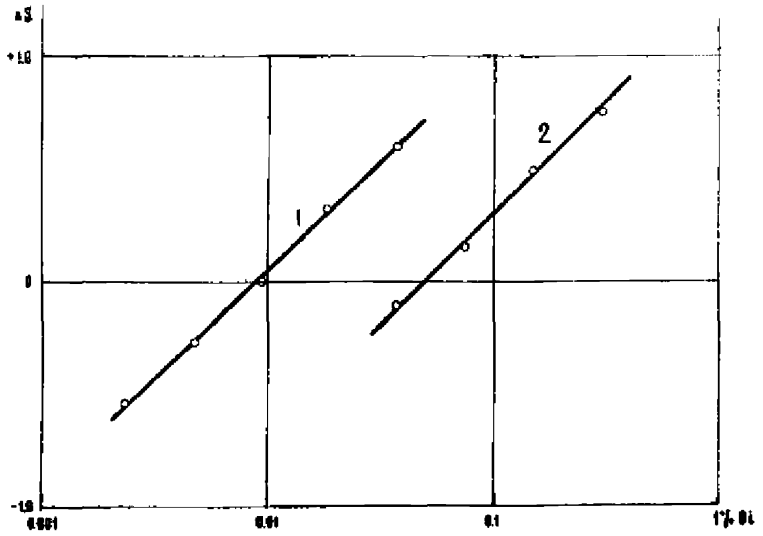


Рис. Градуировочные графики для определения висмута.

I. По линии 3067,72 Å.

2. По линии 2897,98 Å.

Литература

I. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы Министерств геологии и охраны недр СССР, 1960 г.

Технический редактор Л.Н.Хорошева

Сдано в печать 28/VI-67г. Подписано к печати 8/IX-67г.
Л81398 Заказ № 39 Уч.изд.л. 0,5 Тираж 550 экз.

Москва , Старомонетный пер.,29. 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 суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru